

Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet strojarstva i brodogradnje

# **ZAVRŠNI RAD**

Ivan Vorel  
0035146999

Zagreb, 2008

Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet strojarstva i brodogradnje

## **ZAVRŠNI RAD**

# **ODREĐIVANJE BRZINE IONSKOG ODNOŠENJA NIKAL – FOSFOR PREVLAKE**

Voditelj rada:

Božidar Matijević

Ivan Vorel

0035146999

Zagreb, 2008

## SAŽETAK

U svrhu izrade završnog rada na zadanu temu provedeno je ispitivanje kemijskog sastava i debljine prevlake na dostavljenom kontrolnom uzorku. Dostavljeni uzorak je prevučen postupkom bezstrujnog niklanja. Uzorak je odgovarajuće metalografski pripremljen u Laboratoriju za mikrostrukturna ispitivanja Zavoda za materijale.

Priprema se sastojala od izrezivanja reprezentativnog uzorka uz obilato hlađenje na mikrorезalici, zalijevanja u plastičnu masu, brušenja i poliranja, te nagrizanja u odgovarajućoj otopini.

Mjerenje debljine prevlake provedeno je u Laboratoriju za toplinsku obradu na uređaju s analizatorom slike TUCON 2100B, kemijski sastav prevlake u Kemijskom laboratoriju primjenom GDOS - Glow Discharge Optical Spectroscopy metode, a snimanje mikrostrukture u Laboratoriju za mikrostrukturna ispitivanja Zavoda za materijale.

Topografija površine provedena je u Laboratoriju za precizna mjerenja dužina, gdje su dobiveni pojedinačni topografi za svaki krater koji je nastao uslijed ionskog odnošenja prevlake. Mjerenje se provodilo na elektromehaničkom uređaju PERTHMETRU tipa S8P (Mahr – Perthen). Na svim kraterima snimao se nefiltrirani signal. Dužina puta ticala je bila 7mm, a širina kratera je 5mm. Broj kratera na ispitnom uzorku je 10.

Određivanje brzine ionskog odnošenja provedeno je nakon mjerenja dubine odnešenog kratera za odgovarajuća trajanja odnošenja na GDOS uređaju. Dubina odnošenja mjerena je u Laboratoriju za toplinsku obradu na uređaju s analizatorom slike TUCON 2100B.

## **SADRŽAJ:**

<b>1.UVOD</b>	<b>1</b>
<b>2.TEORIJSKI DIO</b>	<b>2</b>
<b>2.1 POSTUPAK BEZSTRUJNOG NANAŠANJA NIKLA</b>	<b>2</b>
2.1.1 PRIPREMA PODLOGE ZA PREVLAČENJE	2
2.1.2 OPIS POSTUPKA – KATALITIČKA REDUKCIJA	3
2.1.3 OPREMA ZA KATALITIČKO NIKLANJE	4
2.1.4 VRSTE PREVLAKA KOD BEZSTRUJNOG (KEMIJSKOG) NIKLANJA	5
<b>2.2 SVOJSTVA NASTALIH PREVLAKA</b>	<b>5</b>
2.2.1 MEHANIČKA SVOJSTVA PREVLAKE OD NIKAL FOSFORA	7
2.2.2 JEDNOLIČNOST RASPODJELE PREVLAKE	7
<b>2.3 OTPORNOST PREVLAKE NA TROŠENJE</b>	<b>8</b>
<b>2.4 TOPLINSKA OBRADA NAKON PREVLAČENJA</b>	<b>8</b>
2.4.1 VRSTE TOPLINSKE OBRADE	8
2.4.2 PRECIPITACIJSKO OTVRDNJAVANJE	10
<b>2.5 OTPORNOST KOROZIJI</b>	<b>11</b>
2.5.1 KOROZIJSKA SVOJSTVA	11
2.5.2 FAKTORI KOJI UTJEČU NA OTPORNOST KOROZIJI	11

## **2.6 PREGLED METODA ZA ISPITIVANJE SVOJSTAVA METALNIH**

<b>PREVLAKA</b> .....	12
2.6.1 ISPITIVANJE KEMIJSKOG SASTAVA.....	12
2.6.2 MORFOLOGIJA I MIKROSTRUKTURA.....	13
2.6.3 ISPITIVANJE DEBLJINE PREVLAKE.....	13
2.6.4 MJERENJE MIKROTVRDOĆE.....	14
2.6.5 ISPITIVANJE ZAOSTALIH NAPREZANJA.....	14
2.6.6 ISPITIVANJA PRIONJIVOSTI PREVLAKE NA POVRŠINI OSNOVNOG MATERIJALA ODNOSNO SUPSTRATA.....	14
<b>3. PRIMJENA BEZSTRUJNOG (KEMIJSKOG) NIKLANJA</b> .....	15
<b>4. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	16
4.1 OPIS UZORKA.....	16
4.2 MATALOGRAFSKA PRIPREMA UZORKA.....	16
4.3 MJERENJE DEBLJINE PREVLAKE.....	20
4.3.1 ISPITIVANJE MIKROSTRUKTURE PREVLAKE.....	20
4.4 DUBINSKA ANALIZA KEMIJSKOG SASTAVA PREVLAKE.....	21
4.4.1 PRINCIP RADA SPAKTROMETRA SA TINJAJUĆIM PRAŽNENJEM (IZBIJANJEM).....	22
4.5 REZULTATI SPEKTROGRAFSKIH MJERENJA S TINJAJUĆIM PRAŽNENJEM (IZBIJANJEM).....	24
4.5.1 REZULTATI ISPITIVANJA DUBINSKE ANALIZE KEMIJSKOG SASTAVA.....	24

#### 4.5.2 REZULTATI ODREĐIVANJA BRZINE IONSKOG ODNOSENJA Ni – P

PREVLAKE.....	35
---------------	----

<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>49</b>
--------------------------	-----------

<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>50</b>
---------------------------	-----------

## POPIS SLIKA

Slika 1. Usporedba prevlake dobivene bezstrujnim (desno) i elektrolitičkim niklanjem (lijevo)

Slika 2. Promjena tvrdoće Ni-P sloja u ovisnosti o temperaturi toplinske obrade u trajanju od 1h [3]

Slika 3. Promjena tvrdoće Ni-P sloja u ovisnosti o temperaturi i trajanju držanja [3]

Slika 4. Dijagram stanja Ni – P [4]

Slika 5. Razne matice i T-komadi za izradu vodovoda [8]

Slika 6. Sonde za ultrazvuk (NDT) [8]

Slika 7. Ventil pumpe [8]

Slika 8. Ispitni uzorak

Slika 9. Mikrorezalica [9]

Slika 10. Rezna ploča za izrezivanje uzorka [9]

Slika 11. Komponente za izradu plastične mase za zalijevanje uzorka [9]

Slika 12. Prikaz zalijevanja uzorka [9]

Slika 13. Uzorak spreman za mehaničku obradu [9]

Slika 14. Uređaj za strojno brušenje i poliranje [9]

Slika 15. Uređaj za ručno brušenje i poliranje [9]

Slika 16. Brusni papiri za operaciju brušenja [9]

Slika 17. Brusni papiri za operaciju poliranja [9]

Slika 18. Preparati sa dijamantnim česticama za postizanje visokog sjaja i glatkoće površine [9]

Slika 19. Mikrostruktura na poprečnom presjeku uzorka, povećanje 200 x, nagriženo u NITAL-u

Slika 20. Promjena kemijskog sastava Fe, C i Ni po presjeku sloja

Slika 21. Ovisnost GDOS – intenziteta elementa o vremenu ispitivanja [10]

Slika 22. Shema komore GDOS-a u kojoj se odvija tinjajuće izbijanje [10]

Slika 23. Shematski prikaz spektrometra s rešetkom [10]

Slika 24. Spektrogram napon – vrijeme s 25s ionskog odnošenja

Slika 25. Spektrogram napon – vrijeme s 50s ionskog odnošenja

Slika 26. Spektrogram napon – vrijeme s 100s ionskog odnošenja

Slika 27. Spektrogram napon – vrijeme s 150s ionskog odnošenja

Slika 28. Spektrogram napon – vrijeme s 200s ionskog odnošenja

Slika 29. Spektrogram napon – vrijeme s 250s ionskog odnošenja

Slika 30. Spektrogram napon – vrijeme s 300s ionskog odnošenja

Slika 31. Spektrogram napon – vrijeme s 360s ionskog odnošenja

Slika 32. Spektrogram napon – vrijeme s 430s ionskog odnošenja

Slika 33. Uređaj za snimanje topografije PRETHOMETER S8P

Slika 34. Topograf cijelog kratera Ni – P prevlake nakon 387 [s] ionskog odnošenja

Slika 35. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 100 [s] trajanja ionskog odnošenja

Slika 36. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 430 [s] trajanja ionskog odnošenja

Slika 37. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 150 [s] trajanja ionskog odnošenja

Slika 38. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 200 [s] trajanja ionskog odnošenja

Slika 39. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 160 [s] trajanja ionskog odnošenja

Slika 40. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 250 [s] trajanja ionskog odnošenja

Slika 41. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 300 [s] trajanja ionskog odnošenja

Slika 41. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 300 [s] trajanja ionskog odnošenja

Slika 42. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 360 [s] trajanja ionskog odnošenja

Slika 43. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 50 [s] trajanja ionskog odnošenja

Slika 44. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 25 [s] trajanja ionskog odnošenja

## **POPIS TABLICA**

Tablica 1. Svojstva prevlake u ovisnosti o sadržaju fosfora [2]

Tablica 2. Redoslijed operacija za pripremu uzoraka sa radnim parametrima [9]

Tablica 3. Pregled izračunatih brzina ionskog odnošenja za različito vrijeme trajanja ionskog odnošenja



### POPIS OZNAKA

NAZIV	OZNAKA	MJERNA JEDINICA
Tvrdoća po Vickersu	HV	
Tvrdoća po Rockwellu	HRC	
Brzina prevlačenja	v	[ $\mu\text{m/h}$ ]
Sadržaj nekog elementa	V	%
Koncentracija pH vrijednosti	pH	
Koeficijent trenja	$\mu$	
Vlačna čvrstoća	$R_m$	[ $\text{N/mm}^2$ ]
Temperatura	T	[ $^{\circ}\text{C}$ ]
Vrijeme držanja kod TO	t	[h]
Vrijeme skrutnjivanja mase	t	[min]
Masa	m	[kg]
Veličina dijamantnog zrna		[ $\mu\text{m}$ ]
Debljina prevlake	d	[ $\mu\text{m}$ ]
Napon	U	[V]
Vrijeme ionskog odnošenja	T	[s]
Završetak kontinuiranog odnošenja elementa A	$t_1$	[s]
Početak kontinuiranog odnošenja elementa B	$t_2$	[s]
Vrijeme završetka ionskog odnošenja prevlake	$t_3$	[s]
Pritisna sila kod brušenja	F	[N]
Brzina vrtnje	n	[o/min]
Brzina ionskog odnošenja	v	[ $\mu\text{m/s}$ ]
Dubina kratera	d	[ $\mu\text{m}$ ]
Vrijeme ionskog odnošenja	t	[s]
Prijeđeni put ticala	s	[mm]
Srednja vrijednost brzine ionskog odnošenja	$v_{sr}$	[nm/s]
Srednja vrijednost dubine prevlake	$s_{sr}$	[ $\mu\text{m}$ ]

### **IZJAVA**

Izjavljujem da sam ovaj Završni rad izradio samostalno, koristeći navedenu literaturu i stečeno znanje na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu, uz stručno vodstvo prof. dr. sc. **Božidara Matijevića**.

## 1.UVOD

Nanošenje metalnih prevlaka, različitim postupcima koji su poznati i ustaljeni u tehnologiji, ima značaja u modernoj industriji. Osim zaštite od korozije, kao možda primarne svrhe prevlačenja, jednako je važno i postizanje određenih fizikalnih svojstava kao što je npr. toplinska ili električna izolacija, zaštita od mehaničkog trošenja (povišenjem tvrdoće), postizanje bolje estetike (dekorativno kromiranje, pozlaćivanje i sl.) ili povećanje dimenzija u smislu regeneracije istrošenih dijelova ili reparacije proizvoda.

Postupak se često naziva metalizacija, platiranje ili prevlačenje, a provodi se fizikalnim ili kemijskim postupcima koji se načelno razlikuju po tome je li materijal prevlake već prije prisutan u obliku metala ili tek nastaje nekom kemijskom (elektrokemijskom) reakcijom u toku obradbe.

Kemijsko odnosno bezstrujno niklanje je autokatalitička redukcija nikla (taloženje), katalizator je osnovni metal (Fe ili Al) na koji se taloži prevlaka legure nikla i fosfora (Ni-P). Osnovna razlika između klasičnog elektrolitskog niklanja i kemijskog niklanja je u tome da se kemijsko niklanje vrši bez upotrebe struje, dakle bez upotrebe anoda, kao i u karakteristikama prevlake. Pošto nema upotrebe struje prevlaka kemijskog nikla jednake je debljine po cijeloj površini predmeta (nema nejednolike raspodjele potencijala po rubovima), zbog toga je kemijski nikl pogodan za predmete komplicirane geometrije (šupljine, cijevi, provrti, itd.)

Prevlaka kemijski istaloženog nikla sadrži 7 - 9% fosfora koji prevlaci daje specifična svojstva. Tvrdoća prevlake (550 HV ili 46-48 Rockwell-a) je puno veća od tvrdoće elektrolitskog nikla, nakon toplinske obrade tvrdoća se poveća do tvrdoće tvrdog kroma (1000 HV ili 66-70 Rockwell-a), pa postupak može zamijeniti tvrdo kromiranje u velikom broju slučajeva, posebno kod sitnih predmeta.

Cilj ovoga rada je eksperimentalno određivanje brzine ionskog odnošenja prevlake nikla koja ima visoku optornost prema koroziji i odgovarajuću otpornost prema trošenju, a dobivena je postupkom bezstrujne katalitičke konverzije.

## **2.TEORIJSKI DIO**

### **2.1 POSTUPAK BEZSTRUJNOG NANAŠANJA NIKLA**

Metalizacija kemijskom redukcijom sastoji se od djelovanja reducensa na ione metala prevlake, pri čemu su oba reaktanta u elektrolitu. Jedan od načina je katalitička redukcija. To je slučaj kad je redukcija snažno kočena i uglavnom teče neposredno uz površinu obradka gdje podloga i nastala prevlaka katalitički svladavaju kemijsku inerciju tako da je metal prevlake mnogo bolje iskorišten nego kod obične, nekatalitičke redukcije. Ujedno je to postupak bezstrujnog nanašanja nikla.

Prije samog postupka prevlačenja vrlo je bitno pripremiti površinu osnovnog metala odnosno obradka kako bi ta podloga u kombinaciji s prevlakom dala maksimalne moguće prednosti i bolja svojstva.

#### **2.1.1 PRIPREMA PODLOGE ZA PREVLAČENJE**

Priprema podloge tj. površine osnovnog metala (obradka) na koju se nanosi prevlaka nikla je bitan postupak kod provođenja bezstrujnog niklanja, pošto o tom postupku ovisi kvaliteta prijanjanja (spoja) prevlake i osnovnog metala, te njena svojstva.

Kojim će se metodama površina pripremiti ovisi o metalurškim svojstvima podloge, posljedicama eksploatacije, geometriji predmeta i samoj vrsti materijala. Vrlo je važno sa površine obratka ukloniti odnosno odstraniti sve nečistoće kako bi se postigla maksimalna adhezija između podloge i prevlake, te da se omogući prevlačenje po čitavoj površini osnovnog metala.

Neodgovarajuća i neprimjerena priprema površine osnovnog metala može rezultirati lošom adhezijom, gruboćom prevlake, njenom porozitetu i prijevremenom dotrajanju, te gubitku željenih svojstva. Dakle stanje podloge prije prevlačenja utječe na zaštitnu vrijednost prevlake, iz čega se da zaključiti da što je podloga čišća, glađa tj. manje hrapava to će biti bolja kvaliteta prevlake nikla.

Predobrada osnovnog metala za prevlačenje ima dvojaku svrhu:

1. čišćenje tj. uklanjanje masnih tvari, produkata korozije, starih prevlaka i raznih drugih onečišćenja sa površine osnovnog metala.
2. postizanje željene kvalitete, tj. optimalne hrapavosti, odnosno glatkoće površine.

Predobradom se također mora osigurati što bolje i čvršće prijanjanje prevlake uz osnovni metal odnosno materijal.

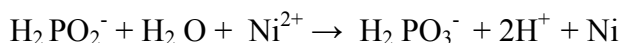
### 2.1.2 OPIS POSTUPKA – KATALITIČKA REDUKCIJA

Postupak bezstrujnog odnosno kemijskog niklanja ima autokatalitičko svojstvo. To znači da jednom kad se prevlaka kao produkt postupka formira na podlozi, taj sloj i svaki sljedeći koji nastaje sudjeluje u postupku ubrzavajući ga.

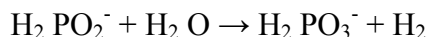
Kupelji za bezstrujno katalitičko niklanje uglavnom sadrže nosioce metala (iz kojih nastaju metalni ioni), reducente, regulatore pH vrijednosti, te stabilizatore koji sprečavaju „divlje“ odnosno nekontrolirano izlučivanje nikla na opremi. Najvažniji reducent za katalitičko niklanje je hipofosfitni ion koji nastaje u kupelji disocijacijom natrij hipofosfita  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{H}_2\text{O}$  [1].

Stabilizacija kupke postiže se dodatkom organskih spojeva sumpora, dušika, selena ili soli koje daju kationi teških metala npr. olova ili talija. Treba napomenuti da je njihova koncentracija u kupelji kritična, jer kod prevelikog doziranja može izostati izlučivanje nikla.

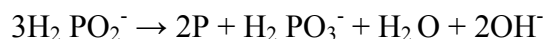
Uobičajeno se postupak odvija pri temperaturi od 89 do 90° C i kiselosti otpine od pH 4.5 do 7.0. U kemijskoj reakciji proces se odvija na sljedeći način [1]:



U prisutnosti niklene katalitičke površine i energije (dobivene iz zagrijavanja kupke) hipofosfitni ioni oksidiraju tvoreći vodik:



Odnosno elementarni fosfor:



Elementarni fosfor se uklapa kao kruti rastvor u strukturu prevlake. Sadržaj fosfora ovisi uglavnom o pH vrijednosti i temperaturi kupelji. Dobra otpornost koroziji rezultat je amorfne strukture koja se postiže kad sadržaj fosfora prelazi granicu 8.5%.

Pri pH 4.6 do 4.8 sadržaj fosfora je 10 do 11%, brzina prevlačenja obično 10 do 12  $\mu\text{m}/\text{h}$ . Povećanje pH povećava brzinu prevlačenja ali samnjuje sadržaj fosfora. Povećanjem radne temperature povećava se brzina prevlačenja i sadržaj fosfora u prevlaci ali na štetu vijeka trajanja kupelji. Stoga je zaključak da se temperatura kupelji mora održavati konstantnom da bi se osigurao ravnomjeran udio fosfora u prevlaci kao i jednolična brzina prevlačenja u toku procesa. To se postiže cirkulacijom kupke kroz filtere i povremenim protresanjem dijelova koji se prevlače.

Tim postupkom se omogućuje nanašanje prevlaka od nikla na podloge različitih dimenzija, geometrije i kemijskog sastava, kao što su npr. : niskougljični čelici, viskougljični čelici, visokolegirani čelici, ljevano željezo, nehrđajući čelici, nikal i njegove legure, titan, aluminij, berilij, bakar i njegove legure, materijale izolatore (keramika, plastika i sl.).

### 2.1.3 OPREMA ZA KATALITIČKO NIKLANJE

Oprema za bezstrujno katalitičko niklanje je srodna opremi galvanskih pogona, osim kada oprema obuhvaća i posebne uređaje za održavanje kupelji, tako da je posebno skupa. Poželjno je da svi materijali koji dolaze u dodir sa kupelji budu potpuno postojani kako nebi došlo do nekontroliranog (divljeg) izlučivanja nikla. S toga su gledišta najprikladniji materijali za uporabu nehrđajući CrNi čelici i CrMoNi čelici, neki poliplasti (PVC, polipropilen, polietilen i sl.). Materijal kade može biti i obično željezo iznutra obloženo temperaturno postojanim PVC-om. Za kupelji manjih dimenzija moguće je kadu izraditi od temperaturno postojanog PVC-a naknadno ojačanog čeličnim šipkama. Poželjno je da se za svaki slučaj na raspolaganju posjeduje i rezervna kada. Zbog mogućnosti stvaranja otrovnih para kompletan uređaj mora biti opremljen sa sistemom za odsisavanje para.

Da bi se postigla radna temperatura kupelji moguće je direktno ili još povoljnije indirektno zagrijavanje. Direktno zagrijavanje se vrši pomoću porculanskih ili staklenih grijača i nužno je miješanje kupelji uz pomoć porculanskog mješača, a indirektno pomoću npr. pare u cijevima od nehrđajućeg čelika. Miješanje kupelji je potrebno i kod dugotrajnog niklanja. Kod bilo kojeg načina zagrijavanja mora postojati termostat koji će uravnotežiti grijanje i održavati temperaturu konstantnom tokom procesa.

Za povremeno ili stalno filtriranje otopine mora nam na raspolaganju biti filtrirna pumpa od plastike. Filter je potrebno povremeno čistiti. Kada kupelj nije u upotrebi potrebno ju je prekriti poklopcem od PVC-a.

#### **2.1.4 VRSTE PREVLAKA KOD BEZSTRUJNOG (KEMIJSKOG) NIKLANJA**

Prevlake nikla koriste se u dekorativne svrhe i kao zaštita od korozije, jer se nikal ponaša kao pasivan metal u velikom broju sredina. Zbog povećanja antikorozivne zaštite može se koristiti i dvostruki postupak tzv. duplex nikla. Prvo se taloži sloj polusjajnog nikla koji predstavlja glavnu zaštitu od korozije. Na polusjajni nikl taloži se zatim prevlaka sjajnog nikla koja ima visoki sjaj.

Polusjajno niklanje je namijenjeno prvenstveno za nanašanje prevlaka duplex nikla na predmete koji su izvrgnuti posebno oštrim korozijskim uvjetima. 2/3 do 3/4 ukupne debljine prevlake nikla je polusjajni nikl, ostalo je sjajni nikl.

Prevlake sjajnog nikla odlikuju se visokim sjajem i dobrom ravnoćom površine već pri maloj debljini prevlake, tako da nije potrebno naknadno poliranje predmeta. Prevlaka je odlična za dekorativne svrhe i dobra je kao podloga za krom u postupku dekorativnog kromiranja.

#### **2.2 SVOJSTVA NASTALIH PREVLAKA**

Proces koji koristi hipofosfit kao reducent obično taloži nikal legiran do 12% fosfora i oko 25% drugih elemenata. Ne može se sa sigurnošću tvrditi da li je nastala prevlaka amorfnog ili kristaličnog. Sadržaj fosfora u prevlaci ključan je za povećanje tvrdoće nakon toplinske obrade, ali je također bitan faktor u određivanju kristaličnosti sloja.

Kontinuitet prevlačenja u velikoj mjeri ovisi o sastavu prevlake. Prevlake koje sadrže više od 10% fosfora i manje od 0.05% nečistoća uglavnom su jednolične. Prevlake sa nižim sadržajem fosfora, naročito one dobivene iz kupelji stabilizirane teškim metalima ili spojevima sumpora mogu biti porozne i sadrže kolone amorfnog materijala razdvojene vertikalnim pukotinama. Prevlake sa većim sadržajem fosfora imaju izvrsnu postojanost prema koroziji u većini agresivnih medija.

Svojstva slojeva nastalih kemijskim niklanjem uglavnom ovise o sadržaju fosfora u prevlaci i bilo kojoj vrsti toplinske obrade koju je moguće provesti nakon prevlačenja, ali i o prisutnosti različitih dodataka u kupelji kao i o stanju površine prije prevlačenja.

Usporedna svojstva prevlaka sa različitim sadržajem fosfora pregledno su grupirana u tablici 1.

Tablica 1. Svojstva prevlake u ovisnosti o sadržaju fosfora [2]

	NIZAK SADRŽAJ P	SREDNJI SADRŽAJ P	VISOK SADRŽAJ P
SADRŽAJ Ni	96 – 99%	92 – 95%	88 – 91%
SADRŽAJ P	1 – 4%	5 – 8%	9 – 12%
TVRDOĆA HV nakon prevlačenja nakon TO	650 – 700 1000 – 1050	500 – 550 900 – 950	450 – 500 850 – 900
OTPORNOST ABRAZIJI	povećana (slična onoj tvrdog kroma)	vrlo dobra	vrlo dobra
OTPORNOST ZARIBAVANJU	bolja	najbolja	najbolja
POROZITET	mala poroznost	mala poroznost	skoro ne porozan
OTPORNOST KOROZIJI	najbolja u alkalnim okolinama, loša u kiselim	primjeren za blage korozivne okoline	izvrsna u alkalnim i kiselim otopinama
NAPREZANJE	tlačno u nekim slučajevima	vlačno	tlačno u većini slučajeva
MAGNETSKA SVOJSTVA	magnetičan	slabo magnetičan	nemagnetičan

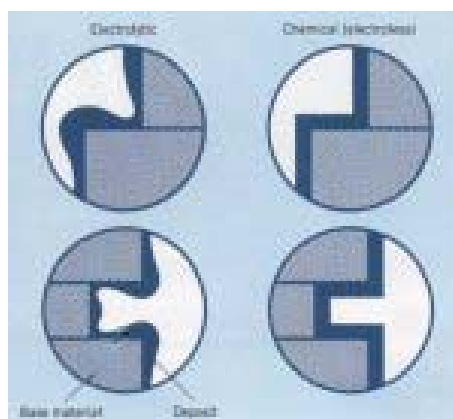


### 2.2.1 MEHANIČKA SVOJSTVA PREVLAKE OD NIKAL FOSFORA (Ni-P)

Visoka tvrdoća kemijski nanesenog nikla koja se može još dodatno povećati naknadnom toplinskom obradom što je ujedno i prednost postupka. Tvrdoće variraju u ovisnosti od sastava prevlake. Najvišu tvrdoću nakon prevlačenja i naknadne toplinske obrade pokazuju slojevi sa oko 2 do 8% fosfora [3]. Naprezanja koja se javljaju u prevlaci uglavnom su tlačna što je vrlo povoljno (uglavnom se traži da su naprezanja na površini tlačna, pošto to smanjuje opasnost od nastajanja pukotina i razaranja sloja) ili su u najgorem slučaju slaba vlačna naprezanja. Izgled površine varira od potpuno sjajne do površine bez sjaja (mat).

### 2.2.2 JEDNOLIČNOST RASPODJELE PREVLAKE (Ni-P)

Druga prednost kemijskog niklanja je ravnomjernost prevlake nasuprot onoj nastaloj elektroprevlačenjem. Dobar primjer jednoličnosti prevlake prikazan je na slici 1.



Slika 1. Usporedba prevlake dobivene bezstrujnim (desno) i elektrolitičkim niklanjem (lijevo)

Svojstvo dobre raspodjele energije koja uzrokuje jednoličnost slojeva (pod pojmom jednoličnosti podrazumjeva se ravnomjerna raspodjela po sveukupnoj površini bez obzira bila ona ravna ili zaobljena) dobro je iskorišteno za prevlačenje unutarnjih šupljina npr. cijevi i ventila, gdje je vrlo teško primjeniti elektroprevlačenje. Budući da sloj nastaje jednolično nije potrebna specijalna zaštita oštih rubova i kuteva, jer tu ne postoji tendencija nagomilavanja.

## **2.3 OTPORNOST Ni - P PREVLAKE NA TROŠENJE**

Velika je primjena amorfnih legura u industriji zbog njihovih izvanrednih fizičkih, kemijskih i mehaničkih svojstava. Metodom bezstrujnog niklanja na različitim podlogama stvara se amorfní sloj koji uglavnom ima primjenu kod dijelova izloženih trošenju i u uvjetima gdje je moguća korozija. Ispitivanja otpornosti na mehanizme trošenja nikal fosfor prevlake uglavnom se svode na ispitivanja otpornosti kliznom trošenju, te ispitivanje brzine ionskog odnošenja nikal fosfor prevlake. Otpornost na trošenje se povećava prevlačenjem Ni-P prevlakom. Koeficijent trenja Ni-P prevlake u kontaktu sa čeličnom površinom u suhim uvjetima iznosi 0,11 do 0,13.

## **2.4 TOPLINSKA OBRADA NAKON PREVLAČENJA**

### **2.4.1 VRSTE TOPLINSKE OBRADE**

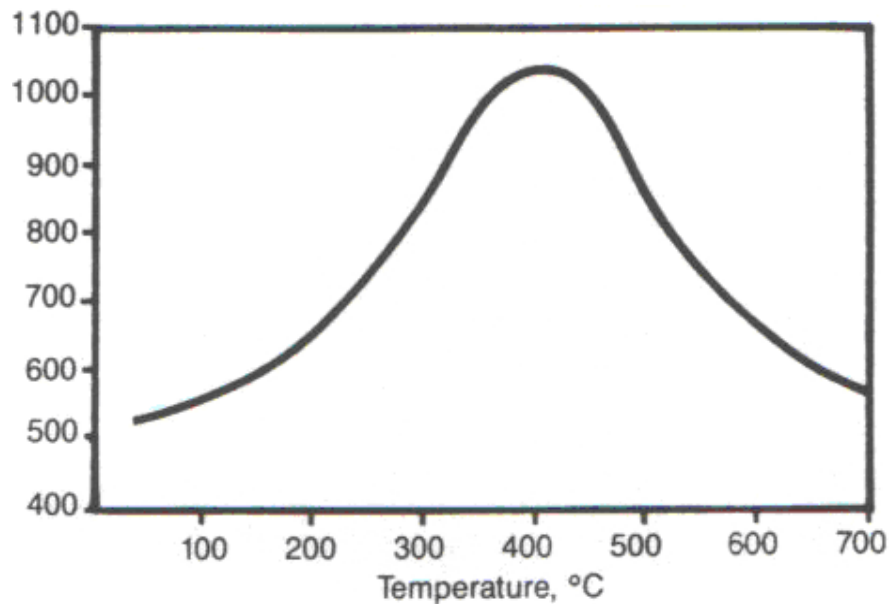
Toplinska obrada materijala prevučenih Ni-P prevlakom se provodi iz nekoliko razloga, a jedan od njih je poboljšanje adhezije između prevlake i podloge. To se postiže zagrijavanjem na temperaturu od 175° C i držanjem na toj temperaturi najmanje 3h. Tim postupkom podloga i prevlaka čvršće prionu jedna uz drugu pospješujući vijek trajanja tog dijela. Ova toplinska obrada se primjenjuje samo onda kada je osnovni materijal od čelika.

Toplinska obrada se provodi da bi se smanjila vodikova krhkost čeličnih dijelova [3]. Ovdje je vrlo bitan podatak o vlačnoj čvrstoći, što znači da se npr. čelici vlačne čvrstoće od 1000 do 1800 N/mm<sup>2</sup> zagrijavaju na temperaturu od 190 do 230° C i drže na istoj preko 6h. Čelici viših vlačnih čvrstoća se griju na istu temperaturu i drže se preko 18h. Kod čelika manje vlačne čvrstoće od 1000 N/mm<sup>2</sup> ne postoji opasnost od vodikove krhkosti, pa ova vrsta toplinske obrade nije potrebna.

Treći i možda najvažniji razlog zašto se provodi toplinska obrada je povećanje tvrdoće prevlaka. Proces se provodi zagrijavanjem na 400° C i držanjem na toj temperaturi 1h u internoj ili reducirajućoj plinskoj atmosferi [3] ili oblaganjem dijela s 25mm debelim slojem aktivnog ugljika. Krivulja slična Gaussovoj pokazuje koncentraciju visokih tvrdoća pri temperaturama

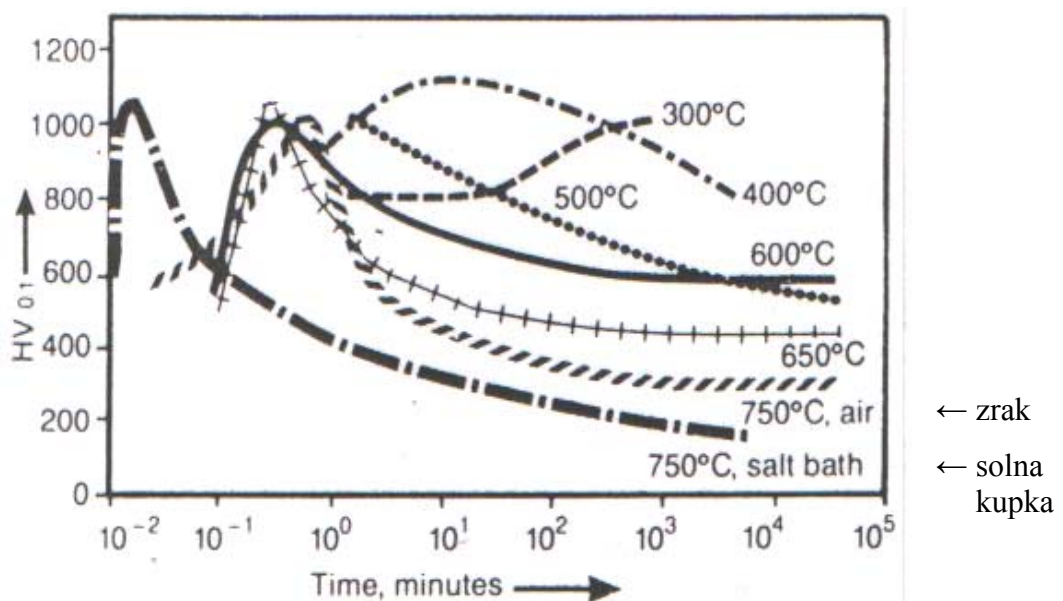
većim od 300° C, a manjim od 500° C. Drugi način je zagrijavanje na temperaturu od 270° C i držanje na njoj oko 24h.

Ovisnost tvrdoće o temperaturi toplinske obrade i držanja od 1h prikazana je na slici 2.



Slika 2. Promjena tvrdoće Ni-P sloja u ovisnosti o temperaturi toplinske obrade u trajanju od 1h [3]

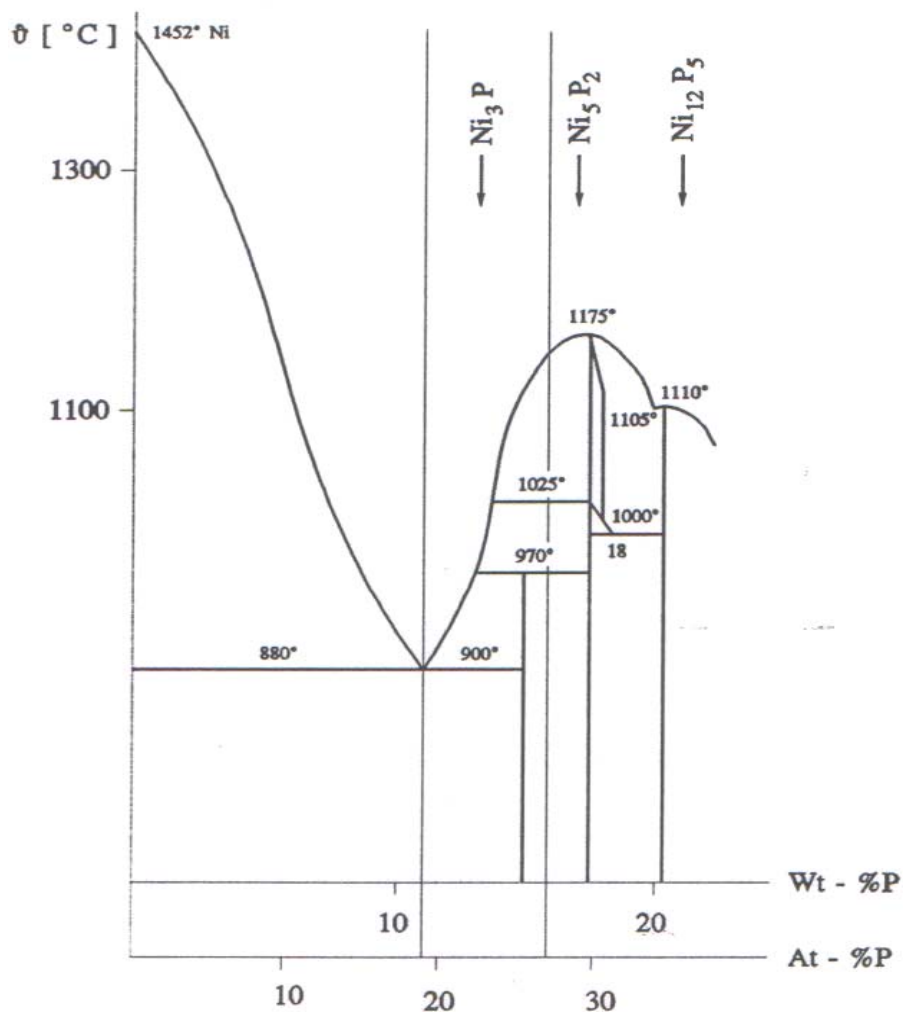
Ovisnost tvrdoće o dva parametra – temperaturi i trajanju obrade pokazuje dijagram na slici 3. Iz tog dijagrama je jasno vidljivo da je iste tvrdoće moguće postići na različite načine tj. uz drugu kombinaciju temperature obrade i držanja na istoj.



Slika 3. Promjena tvrdoće Ni-P sloja u ovisnosti o temperaturi i trajanju držanja [3]

## 2.4.2 PRECIPITACIJSKO OTVRDNJAVANJE

Povišenje tvrdoće prevlake, ukoliko se ona podvrgne odgovarajućoj toplinskoj obradi, ukazuje na to da se unutar materijala događaju neke promjene koje uzrokuju njegovo otvrdnjavanje. Iz dijagrama stanja na slici 4. vidljivo je da mogu nastati intermetalni spojevi.



Slika 4. Dijagram stanja Ni – P [4]

Iz tog dijagrama se zaključuje da ti spojevi u kristalnoj rešetci nikla sudjeluju u mehanizmu otvrdnjavanja, što znači da uzrokuju povišenje tvrdoće u odnosu na polazno stanje. Izlučeni tvrdi precipitati (u ovom slučaju su to spojevi nikla i fosfora) jednoliko dispergirani po strukturi predstavljaju barijere za slobodno kretanje dislokacija kroz materijal.

## **2.5 OTPORNOST KOROZIJI**

### **2.5.1 KOROZIJSKA SVOJSTVA**

Kemijskim niklanjem nastaje na osnovnom metalu prevlaka od Ni – P, te osnovni metal odvaja od okoline. Ukoliko je okolina agresivna (lužnata ili kisela) dolaze do izražaja svojstva izvrsne otpornosti prema koroziji. Bitno je naglasiti da je neophodna potpuna prekrivenost osnovnog materijala i što je moguće manja poroznost prevlake (što je slučaj kod sadržaja od 1 do 6% fosfora u prevlaci). No ipak neki agresivni mediji uništavaju prevlaku, dosežući brzinu odnošenja od 12.5 µm/god, a to su:

- octena kiselina,
- amonij hidroksid ili amonij fosfat ,
- benzol klorid,
- borna kiselina ,
- flourofosforna kiselina,
- klorovodična kiselina,
- gazirana limunska kiselina,
- sulfatna kiselina [3].

### **2.5.2 ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA OTPORNOST KOROZIJI**

Otpornost koroziji se povećava sa povećanjem debljine prevlake, ali za prevlaku određene debljine postoji nekoliko čimbenika koji utječu na otpornost koroziji.

Najvažniji su:

- a) stanje i sastav osnovnog materijala
- b) čistoća površine
- c) utjecajni čimbenici u procesu prevlačenja
- d) toplinska obrada nakon prevlačenja

Što se tiče kemijskog sastava čelika tj. osnovnog materijala bitno je da ne sadrži visoke udjele sumpora i olova (što je slučaj kod čelika za automate), jer oni nepovoljno utječu na

proces, koče ga i prevlake mogu biti vrlo porozne i nejednolične (gomilanje na pojedinim mjestima).

Utjecajni čimbenici bezstrujnog postupka niklanja kao što su: temperatura, vrijednost pH, koncentracija niklovih iona, koncentracija hipofosfitnih iona i brzina prevlačenja moraju biti kontrolirani.

Efekti toplinske obrade nakon prevlačenja su kompleksni što se tiče otpornosti na koroziju. Poželjna je toplinska obrada na temperaturi od 200° C i držanju na njoj 12h, pri čemu amorfni sloj prevlake djelomično kristalizira i postiže se gušća atomska koncentracija koja pospješuje otpornost koroziji. Ugrijavanje na 300 do 400° C jako snizuje otpornost koroziji.

Vrlo je bitno da se kod izrade nekog dijela ili alata vodi računa o uvjetima uporabe i eksploatacije istog, kako bi se moglo odrediti koje nam je svojstvo potrebnije između maksimalne tvrdoće i maksimalne otpornosti na koroziju.

## **2.6 PREGLED METODA ZA ISPITIVANJE SVOJSTAVA METALNIH PREVLAKA**

### **2.6.1 ISPITIVANJE KEMIJSKOG SASTAVA**

Određivanje kemijskog sastava prevlaka važno je zbog dva razloga:

1. razne nečistoće u prevlaci mogu znatno utjecati na svojstva prevlake.
2. različiti kemijski sastav prevlake ima različita kemijska, mehanička, fizikalna i tribološka svojstva.

Za određivanje kemijskog sastava može se koristiti:

- rendgenski energijsko disperzijski spektroskop (Energy Dispersive X – ray Spectroscopy – EDS),
- rendgenski valno disperzijski spektroskop (Wavelength Dispersive X – ray Spectroscopy - WDS),
- Auger – ov elektronski spektroskop (Auger Electron Spectroscopy -AES),

- emisijski optički spektroskop s tinjajućim pražnjenjem (Glow Optical Discharge Spectroscopy - GDOS).

Prva dva spomenuta uređaja analiziraju ukupan kemijski sastav u uzorku. AES – om se može odrediti dubinska profilna analiza uzorka tj. relativan iznos kemijskog elementa u funkciji udaljenosti od površine uzorka. Međutim, za takvu analizu potrebno je brusiti sferne kratere na površini uzorka.

Uz pomoć GDOS uređaja se može analizirati kemijski sastav uzorka kontinuirano od površine prema dubini uzorka (Surface and Depth Profile Analyses SDPA). To je relativno nova metoda koja se počela primjenjivati za karakterizaciju prevlaka.

## **2.6.2 MORFOLOGIJA I MIKROSTRUKTURA**

Morfologija i mikrostruktura (veličina zrna, orijentacija zrna, poroznost) prevlake imaju veliki utjecaj na mehanička i tribološka svojstva [4].

Morfologija i mikrostruktura prevlaka određuje se:

- skeniranje elektronskim mikroskopom (Scanning Electron Microscopy – SEM),
- transmisijsko elektronskim mikroskopom (Transmission Electron Microscopy – TEM),
- svjetlosno optičkim mikroskopom (Light Optical Microscopy – LOM),
- rendgenskom difrakcijom (X – ray Diffraction).

## **2.6.3 ISPITIVANJE DEBLJINE PREVLAKE**

Debljine prevlaka znatno utječu na trajnost prevučenih alata i strojnih dijelova [5], a mogu se odrediti na sljedeće načine:

- skeniranje elektronskim mikroskopom na poprečnom prijelomu prevlake,
- mikrografskim metodama na poprečnom prijelomu prevlake,
- urezivanjem kalote u površinskom sloju prevučenog strojnog dijela ili alata,
- primjenom  $\beta$  zračenja (metodom bez razaranja materijala).

#### **2.6.4 MJERENJE MIKROTVRDOĆE**

Mikrotvrdoća prevlake se određuje metodom pa Vickersu (HV). Primjenom različitih opterećenja s masama od 0.25 do 1 kg. Mjerenje mikrotvrdoće tankih prevlaka povezano je sa poteškoćama u prvom redu zbog velikog utjecaja tvrdoće supstrata odnosno osnovnog materijala. To je jedan od razloga zbog čega su u literaturi podaci o tvrdoći prevlaka navedeni u širokom rasponu.

#### **2.6.5 ISPITIVANJE ZAOSTALIH NAPREZANJA**

Parametri koji utječu na pojavu i iznos zaostalih naprezanja u prevlaci su uvjeti rasta zrna (kristala) za vrijeme depozicije, toplinska opterećenja, različiti koeficijenti toplinske rastezljivosti kod pojedinih prevlaka i supstrata odnosno osnovnog metala. Zaostala naprezanja u prevlaci mogu uzrokovati pojavu mikropukotina i plastičnu deformaciju pukotine. Zbog toga je korisno poznavati njihova tlačna i vlačna naprezanja i iznos naprezanja.

#### **2.6.6 ISPITIVANJA PRIONJIVOSTI PREVLAKE NA POVRŠINI OSNOVNOG MATERIJALA ODNOSNO SUPSTRATA**

Prianjanje prevlake na osnovni materijal je najvažnije svojstvo kompozita kojeg čine prevlaka/supstrat, a za to svojstvo još nije normiran postupak određivanja. Najčešće se koristi „test na grebotinu“ (Scratch adhesion test) [6]. Ova metoda se provodi provlačenjem dijamantne igle (određenog polumjera zaobljenje dijamantne igle) preko površine prevlake. Igla se opterećuje okomitom silom na površinu do pojave ogrebotine (odvajanja) prevlake. U trenutku pojave odvajanja prevlake, registrirano opterećenje je kritična sila i koristi se kao mjera adhezije. Ponašanje prevlake za vrijeme ovog ispitivanja prati se svjetlosno optičkim mikroskopom [7].



### 3. PRIMJENA BEZSTRUJNOG (KEMIJSKOG) NIKLANJA

Prevlake kemijskog nikla nalaze sve veću primjenu u automobilske i zrakoplovnoj industriji, brodogradnji, strojarstvu, kemijske i petrokemijske industriji, prehrambenoj, elektroničkoj, itd. Koriste se za zaštitu raznih osovina, ležajeva, provrta, matica, vijaka, strojnih elemenata, alata za brizganje PVC-a, zupčanika, spojnih dijelova, dijelova za pumpe, ventila, hidrauličnih klipova i cilindara, kalupa, itd.

Na sljedećim slikama su prikazani samo neki primjeri primjene:



Slika 5. Razne matice i T-komadi za izradu vodovoda [8]



Slika 6. Sonde za ultrazvuk (NDT) [8]



Slika 7. Ventil pumpe [8]

## 4. EKSPERIMENTALNI DIO

### 4.1 OPIS UZORKA

Uzorak na kojem je provedeno ispitivanje je okrugla metalna pločica promjera 50 mm, a debljine 10 mm, na koju je bezstrujnom katalitičkom konverzijom nanescena nikal-fosfor prevlaka. Iz uzorka je izrezan jedan mali dio sa svrhom određivanja mikrostrukture u presjeku uzorka. Uzorak je prikazan na slici 8.



Slika 8. Ispitni uzorak

Cilj praktičnog dijela je ispitivanje brzine ionskog odnošenja nikal - fosfor prevlake koja je nanešena metodom bezstrujnog niklanja, u svrhu određivanja debljine prevlake primjenom spektrografske metode s tinjajućim pražnjenjem što će biti opisano u sljedećim poglavljima.

### 4.2 METALOGRAFSKA PRIPREMA UZORKA

Cilj metalografske pripreme uzorka je postizanje idealne ravne površine uzorka, što znači da na površini ne smije biti ogrebotina ili bilo kojih drugih uočljivih oštećenja. Korištenjem mehaničkih metoda pripreme gotovo je nemoguće postići idealno glatku površinu, te će uvijek postojati neka minimalna oštećenja uočljiva uz pomoć optičkog mikroskopa. Metalografska priprema uzorka zahtjeva određenu pažnju i vrijeme, a isto tako i specijaliziranu opremu.

Postupak metalografske pripreme uzorka se sastoji od nekoliko faza. Prva faza je izrezivanje uzorka na mikrorezalici uz obilato hlađenje. Na slikama 9. i 10 prikazana je mikrorezalica.



Slika 9. Mikrorezalica [9]



Slika 10. Rezna ploča za izrezivanje uzorka [9]

Druga faza je zalijevanje uzorka u plastičnu masu (duromer ili plastomer). Postoji vruća i hladna tehnika zalijevanja u plastičnu masu. Zbog specifičnosti sloja Ni-P prevlake koji već pri nižim temperaturama pokazuje promjenu svojstava nužno je zalijevanje hladnom tehnikom. Vrste plastičnih masa za zalijevanje su: fenolne, akrilne i epoksidne. U ovom slučaju se koristila brzосуšeća fenolna masa ALLIED, a njene komponente su prikazane na slici 11.



Slika 11. Komponente za izradu plastične mase za zalijevanje uzorka [9]

Na slici 12. je prikazan postupak zalijevanja uzorka u plastičnu masu hladnim postupkom.



Slika 12. Prikaz zalijevanja uzorka [9]

Treća faza je mehanička obrada uzorka koja se provodi obradom odvajanjem čestica, a to su brušenje, poliranje i lepanje. Ova faza se provodi 15 do 20 minuta nakon što se plastična masa za zalijevanje skrutne. Na slici 13. je prikazan uzorak spreman za mehaničku obradu.



Slika 13. Uzorak spreman za mehaničku obradu [9]

Postupci mehaničke obrade se provode na posebnim uređajima uz pomoć određenih brusnih papira, te isto tako određenih sredstava za podmazivanje koji su prikazani na sljedećim slikama.



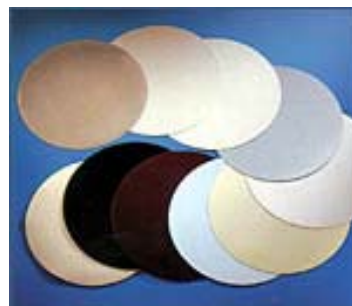
Slika 14. Uređaj za strojno brušenje i poliranje [9]



Slika 15. Uređaj za ručno brušenje i poliranje [9]

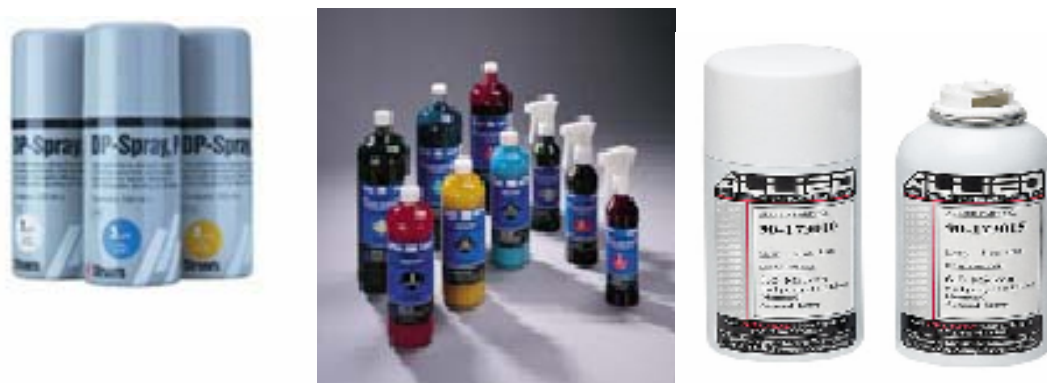


Slika 16. Brusni papiri za operaciju brušenja [9]



Slika 17. Brusni papiri za operaciju poliranja [9]

Na slici 18. su prikazani razni lubrikanti i preparati koji se koriste za poliranje uzorka.



Slika 18. Preparati sa dijamantnim česticama za postizanje visokog sjaja i glatkoće površine [9]

Operacije mehaničke obrade tj. pripreme uzorka za daljna ispitivanja su prikazane u tablici 2.

Tablica 2. Redoslijed operacija za pripremu uzoraka sa radnim parametrima [9]

	Ručno brušenje	Automatsko brušenje	Pred-poliranje	Fino poliranje
PODLOGA	Si – C papir	Petrodisc – M	Pan – W	DP – Nap
VALIČINA ZRNA	220	sprey 6 $\mu$ m	sprey 6 $\mu$ m	spray 1 $\mu$ m
SREDSTVO ZA HLAĐENJE	voda	lubrikant	lubrikant	lubrikant
BRZINA VRTNJE	300 o/min	125 omin	125 o/min	125 o/min
SILA (N)	ručno	30	30	30
VRIJEME TRAJANJA	0.5 – 1 min	5 – 7 min	5 min	2 – 3 min

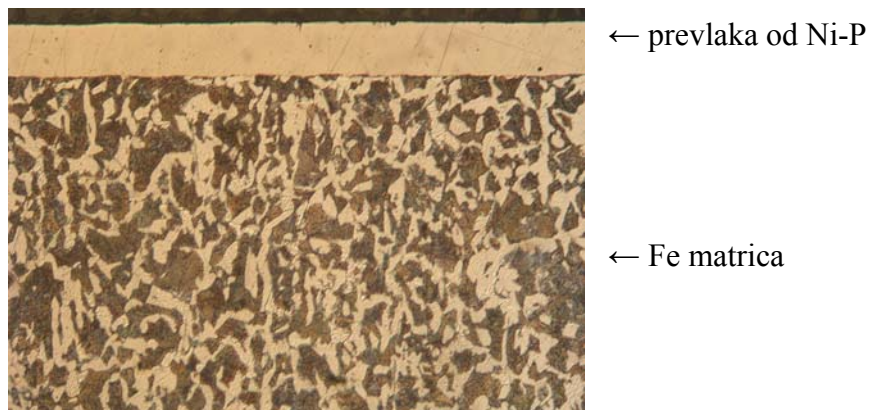
#### 4.3 MJERENJE DEBLJINE PREVLAKE

Mjerenje debljine prevlake na uzorku provedeno je na uređaju sa analizatorom slike TUCON 2100B u Laboratoriju za toplinsku obradu Zavoda za materijale. Mjerenje debljine prevlake provodi se na principu omrežavanja slike uzorka koja se preko mikroskopa prenosi na ekran računala. Na taj način se dobro vidi jednoličnost nanšanja debljine prevlake.

Mjerenje debljine prevlake izvršeno je na uzorku koji nije podvrgnut toplinskoj obradi. Debljina prevlake mjerena je na 7 mjesta, a srednja vrijednost iznosila je 40  $\mu\text{m}$ .

#### 4.4 ISPITIVANJE MIKROSTRUKTURE PREVLAKE

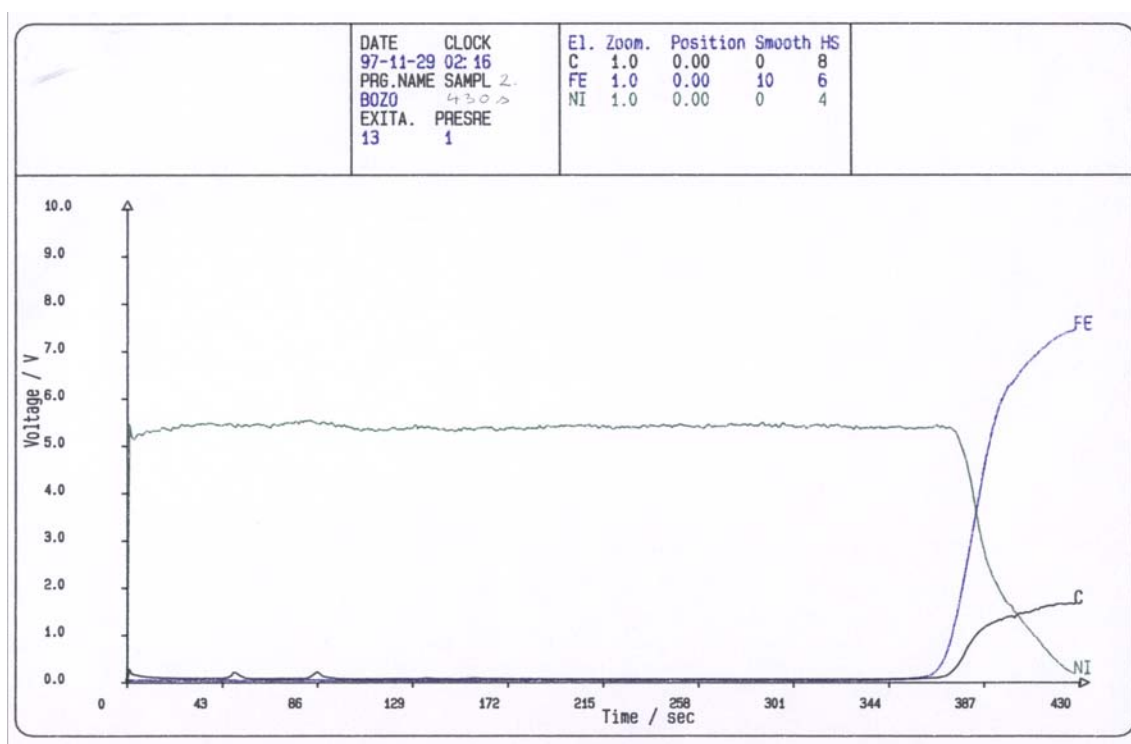
Ispitivanje i snimanje mikrostrukture provedeno je na svjetlosnom mikroskopu OLYMPUS BH2 uz povećanje od 200X. Na slici 19. prikazana je mikrostruktura poprečnog presjeka prevlake.



Slika 19. Mikrostruktura na poprečnom presjeku uzorka, povećanje 200 x, nagriženo u NITAL-u

#### 4.4 DUBINSKA ANALIZA KEMIJSKOG SASTAVA PREVLAKE

Ispitivanje kemijskog sastava prevlake provedeno je u Laboratoriju za kemijska ispitivanja primjenom GDOS – Glow Discharge Optical Spectroscopy metode. To je metoda optičke emisijske spektrometrije sa tinjajućim izbijanjem uz pomoć koje je moguće provesti kemijsku analizu prema dubini uzorka. Za ovu metodu inače nije potrebna nikakova priprema uzorka, a vrijeme analiziranja je relativno kratko, što ovoj metodi daje prednost pred ostalima. Iz raspodjele elemenata Ni, Fe i C po dubini sloja sa dijagrama na slici 20. se može vidjeti da je na površini uzorka nanešen sloj nikla.



Slika 20. Promjena kemijskog sastava Fe, C i Ni po presjeku sloja

Iz takvog dijagrama vidi se i kvalitativni sastav prevlake, te raspored pojedinih elemenata prema dubini ispitivanog uzorka. Određivanje vremena ionskog odnošenja prevlaka prikazano je na slici 21., a izračunato po formuli (1) [10].

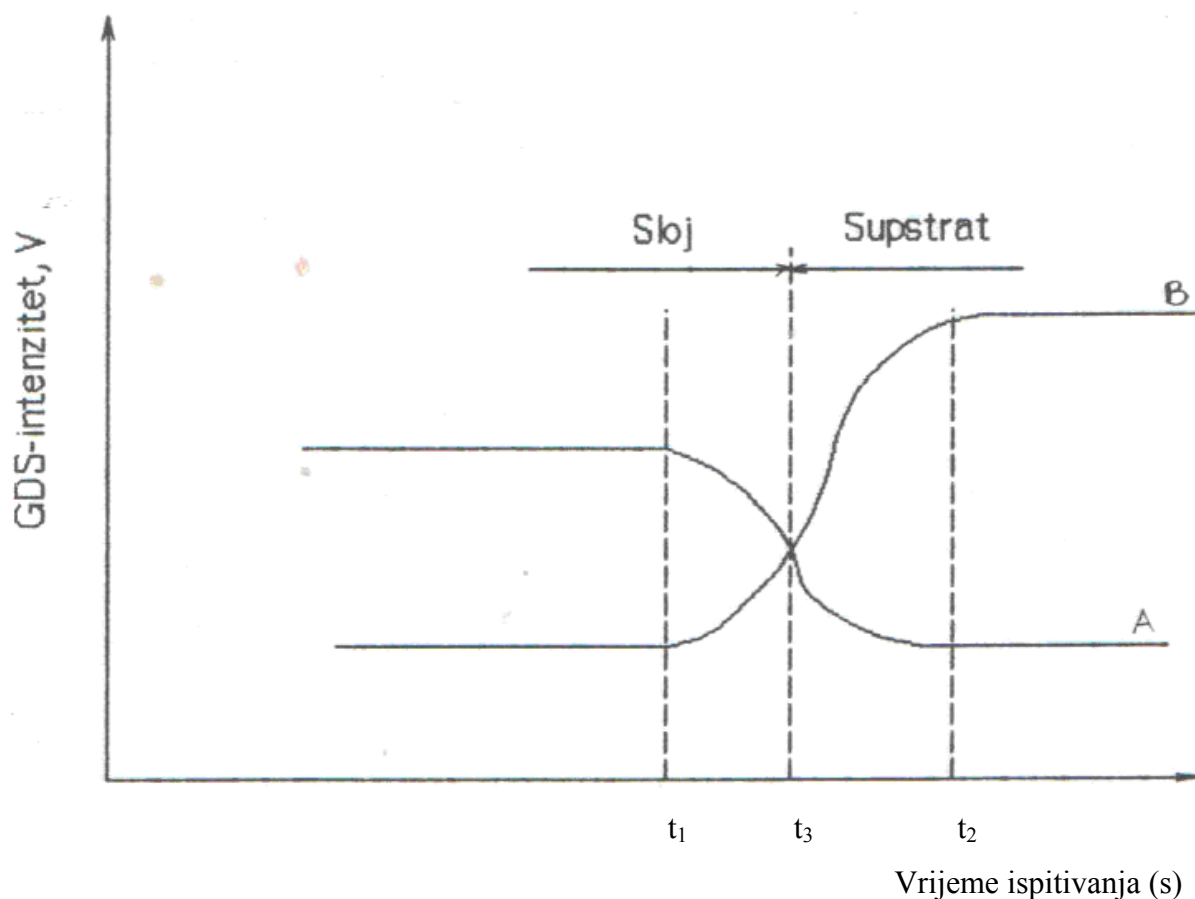
$$t_3 = (t_1 + t_2) / 2 \quad (1)$$

gdje je:

$t_1$  – završetak kontinuiranog odnošenja za element A

$t_2$  – početak kontinuiranog odnošenja elementa B

$t_3$  – vrijeme završetka ionskog odnošenja prevlake.



Slika 21. Ovisnost GDOS – intenziteta elementa o vremenu ispitivanja [10]

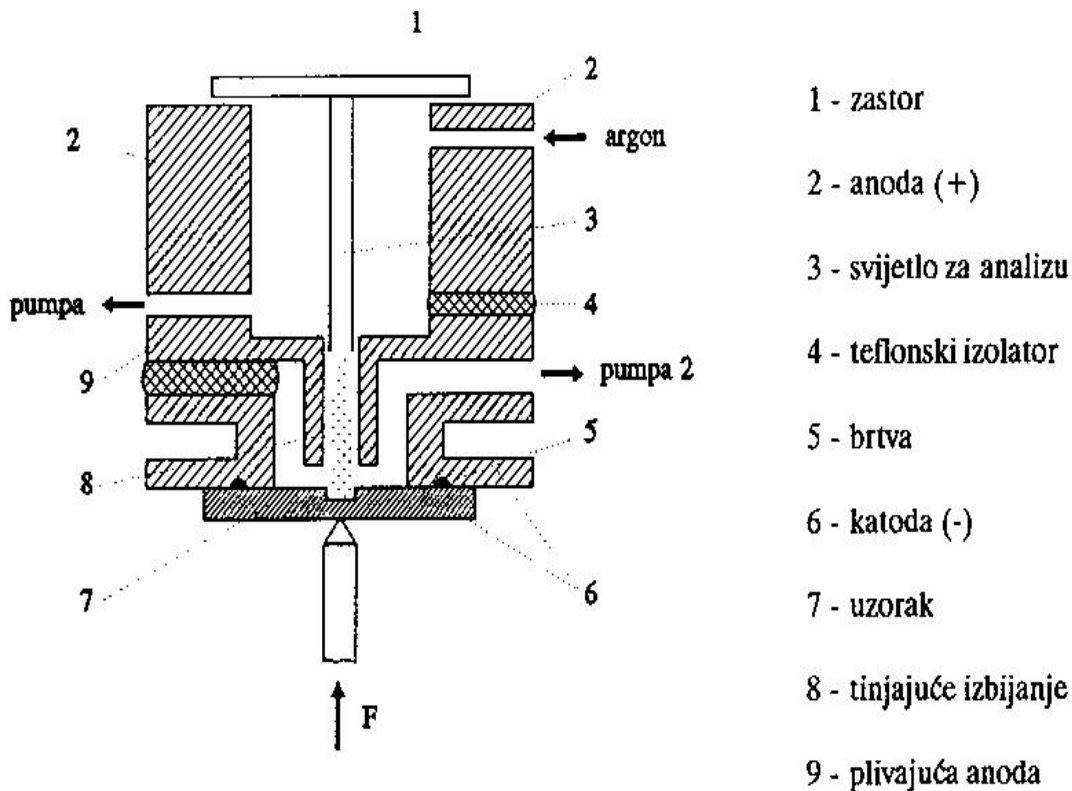
#### 4.4.1 PRINCIP RADA OPTIČKOG SPEKTOMETRA SA TINJAJUĆIM PRAŽNENJEM (IZBIJANJEM)

Optička emisiona spektrometrija temelji se na analiziranju svjetlosnog zračenja kojeg emitiraju atomi nekog elementa kada su u pobuđenom stanju. Atom se pobuđuje primanjem vanjske energije koja uzrokuje da elektron iz određene orbite prijeđe u viši energetski nivo. Nakon otprilike 10 ns elektron poprima prvobitni nivo energije, pri čemu energetska razlika ovih dvaju stanja uzrokuje zračenje u obliku svjetlosnog kvantuma. Emitirana energija i valna dužina su karakteristične za svaki kemijski element što omogućuje njegovu identifikaciju.

Kemijska koncentracija pojedinog elementa u uzorku je proporcionalna sa ukupnim zračenjem koje emitiraju atomi tog elementa. Na taj način mjerenjem intenziteta zračenja na određenim valnim dužinama, određuje se kemijski sastav uzorka (vrsta i koncentracija pojedinih kemijskih elemenata u uzorku).

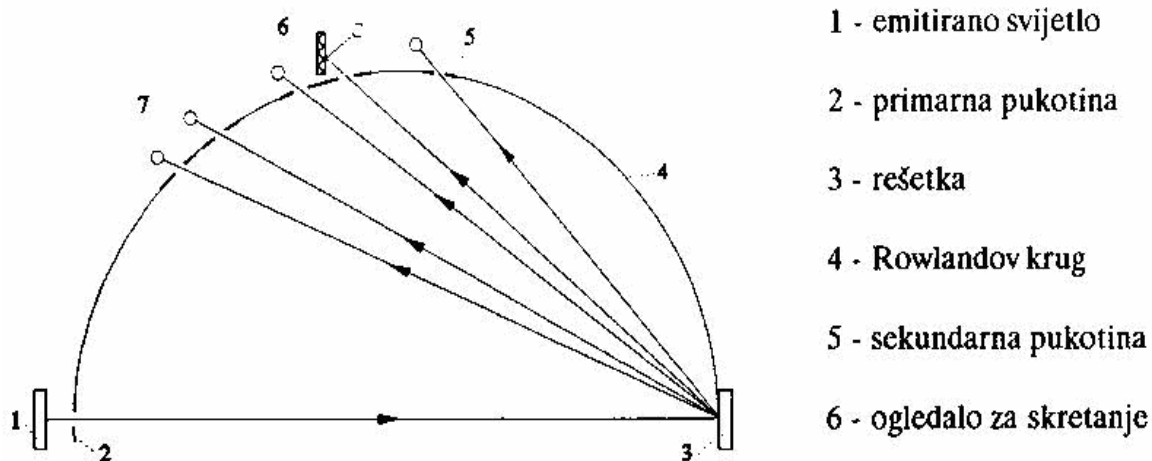


Za GDOS je karakteristično da se atomi iz uzorka izbijaju atomima u vakumu (tinjajuće izbijanje), kojima se bombardira površina uzorka odnosno u ovom slučaju Ni - P prevlaka. Takav se proces još naziva i ionsko odnošenje, ionsko jetkanje ili ionsko nagrivanje. Izbijeni atomi iz uzorka zrače svjetlost koju je potrebno analizirati. Na slici 22. je prikazan dio uređaja u kojem se odvija izbijanje.



Slika 22. Shema komore GDOS-a u kojoj se odvija tinjajuće izbijanje [10]

Kao što se vidi uzorak je pritisnut na katodu čime je omogućeno brtvljenje i električni kontakt između uzorka i katode. Na taj način uzorak postaje dio katode, što je uvjet za ionsko nagrivanje njegove površine. Parametri tinjajućeg izbijanja su napon (između katode i anode), tlak plina izboja i uspostavljanje električne struje. Reguliranjem tih parametara se određuje unos energije u uzorak, o čemu ovisi intenzitet emitiranog svjetla koje se analizira i mjeri uz pomoć spektrometra. Spektrometar je prikazan na slici 23. koja je na sljedećoj stranici.



Slika 23. Shematski prikaz spektrometra s rešetkom [10]

## 4.5 REZULTATI SPEKTROGRAFSKIH MJERENJA S TINJAJUĆIM PRAŽNJENJEM (IZBIJANJEM)

### 4.5.1 REZULTATI ISPITIVANJA DUBINSKE ANALIZE KEMIJSKOG SASTAVA

Kao rezultati mjerenja spektrografskih mjerenja dobiveni su kvalitativni dijagrami ovisnosti intenziteta (napona) pojedinih elemenata i vremena ionskog odnošenja prevlake. U svakom mjerenju je bilo zadano drugačije vrijeme ionskog odnošenja prevlake.

Na sljedećim stranicama dati su spektrogrami GDOS ispitivanja dubinskog kemijskog sastava za 10 različitih vremena ispitivanja.

Spektrogram prevlake od nikla i osnovnog materijala (supstrata) s vremenom ionskog odnošenja od 25 sekundi prikazan je na slici 24. Na spektrogramu se može vidjeti da je prevlaka jednolična, te da nismo prodrli u osnovni materijal.

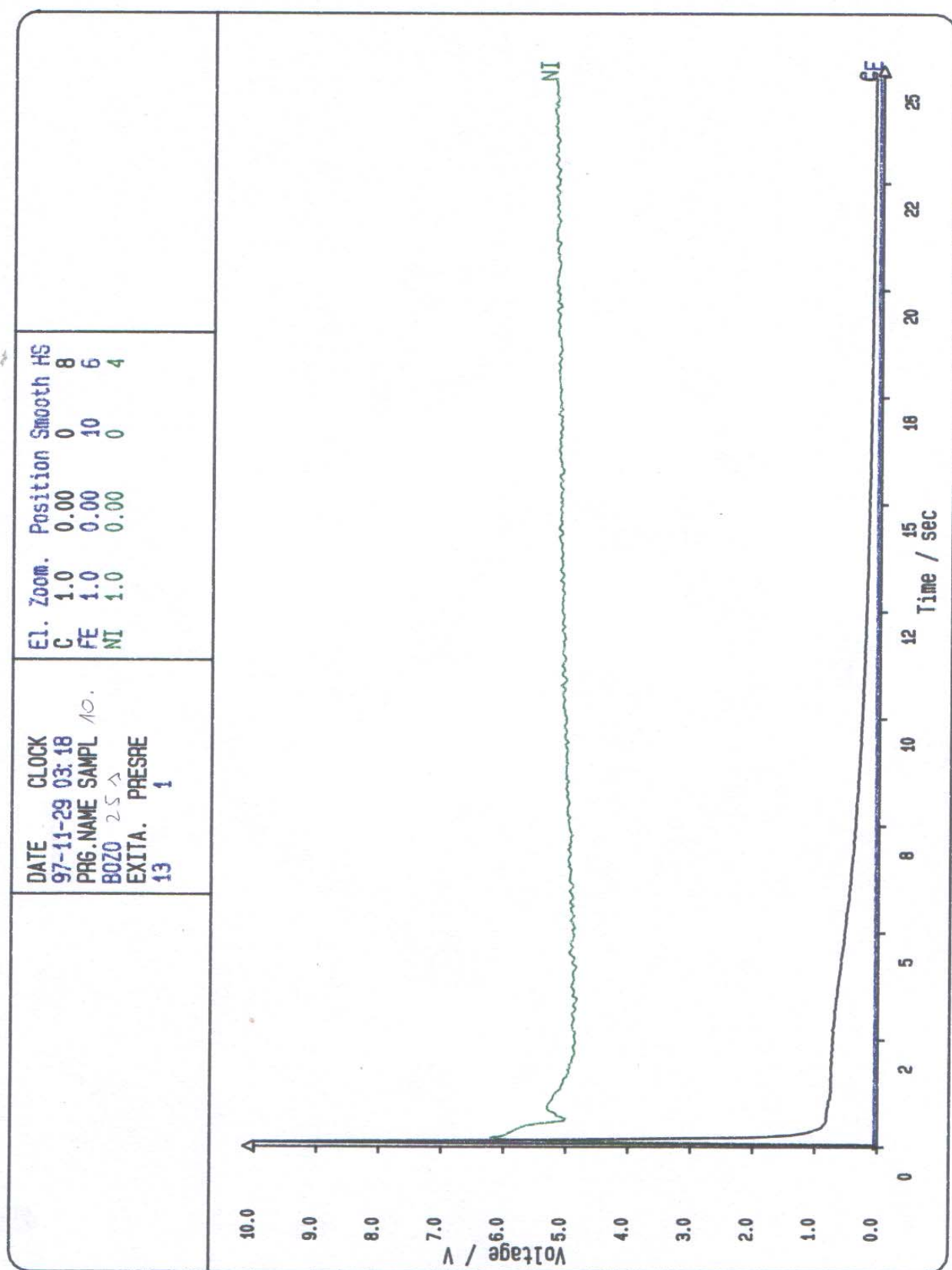
Takoder nam isti takav slučaj prikazuju spektrogrami na slikama 25, 26, 27, 28, 29 i 30 gdje se vrijeme trajanja ionskog odnošenja kreće od 50 do 300 sekundi.

Spektrogram na slici 31. prikazuje ionsko odnošenje u trajanju od 360 sekundi gdje se jasno vidi da nakon što ionsko odnošenje prevlake Ni traje nešto više od 340 sekundi dolazi do prodiranja iz prevlake u osnovni materijal i blagog povećanja koncentracije željeza i ugljika.

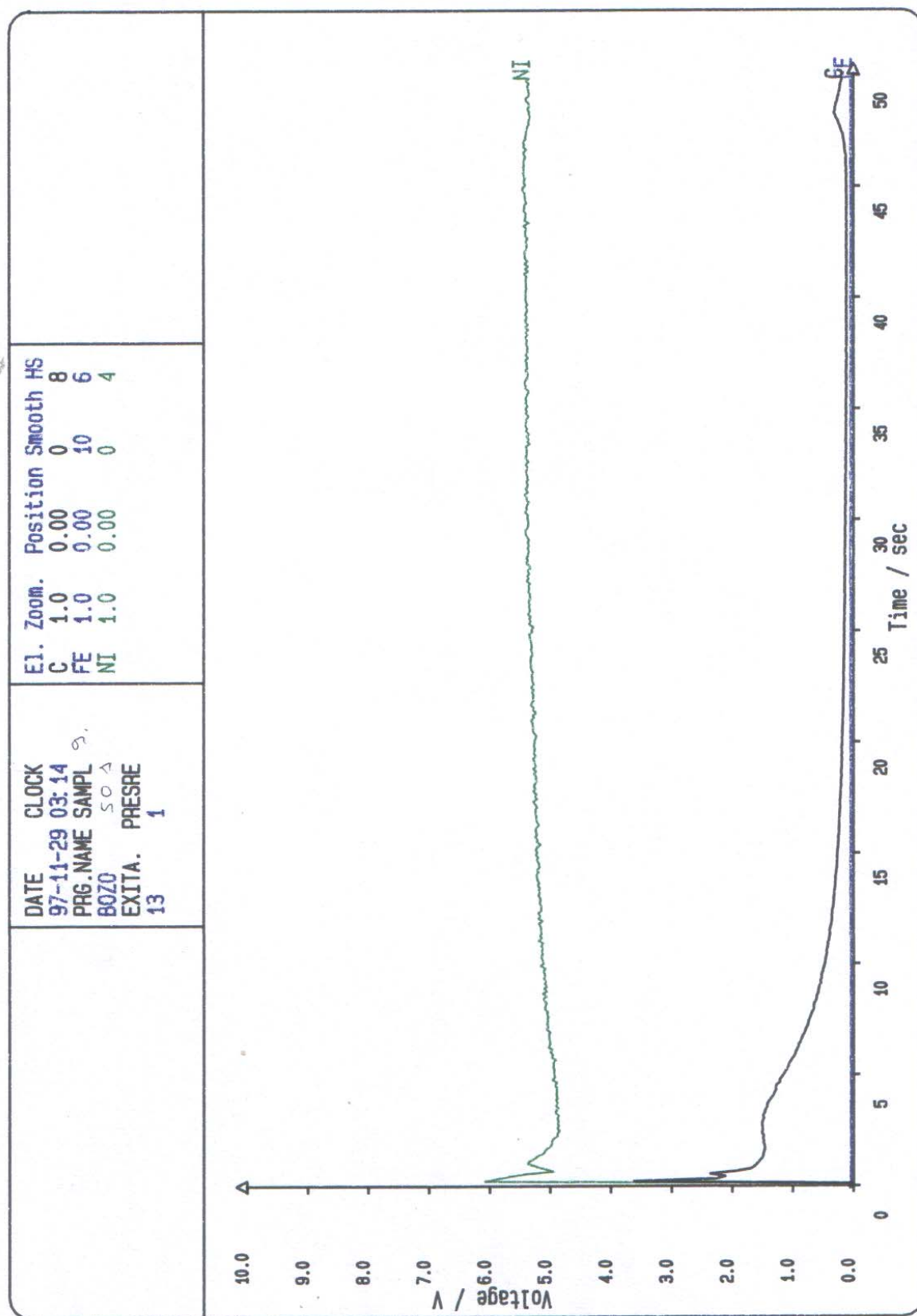
Na slici 32. je prikazan spektrogram s vremenom ionskog odnošenja od 430 sekundi, gdje kod 387 sekundi dolazi do naglog pada koncentracije nikla (odnosno jasnog prijelaza iz prevlake u supstrat), a ujedno i do povećanja koncentracije željeza i ugljika što znači da više nismo u području prevlake nego smo prodrli prema jezgri u osnovni materijal.

**Napomena:**

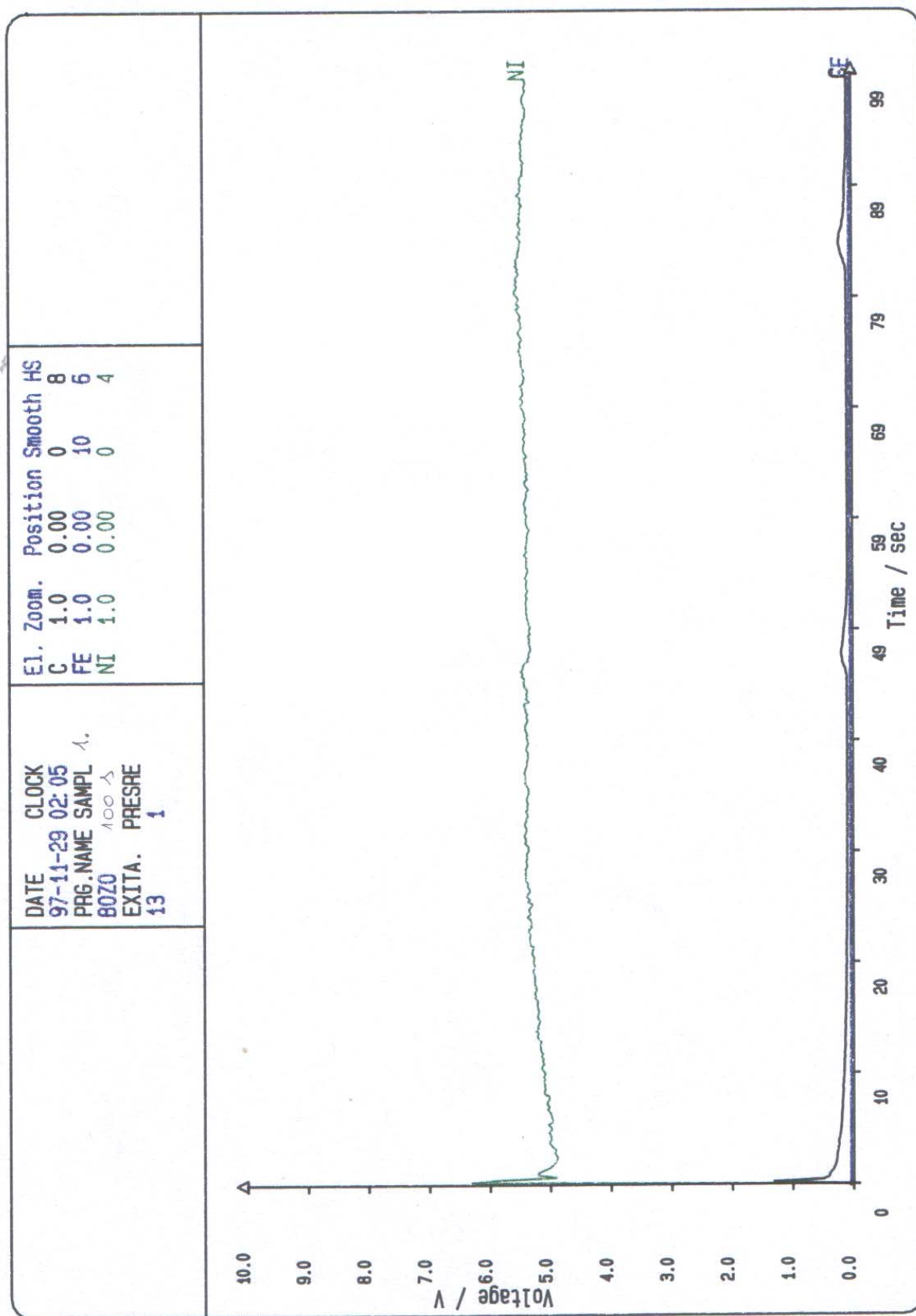
Za krater broj 5. nije prikazan spektrogram, no na njemu je bilo provedeno ionsko odnošenje prevlake u trajanju od 160 sekundi. Kada će se kasnije određivati brzina ionskog odnošenja morat će se uvrstiti u formulu (2) vrijeme od 160 [s].



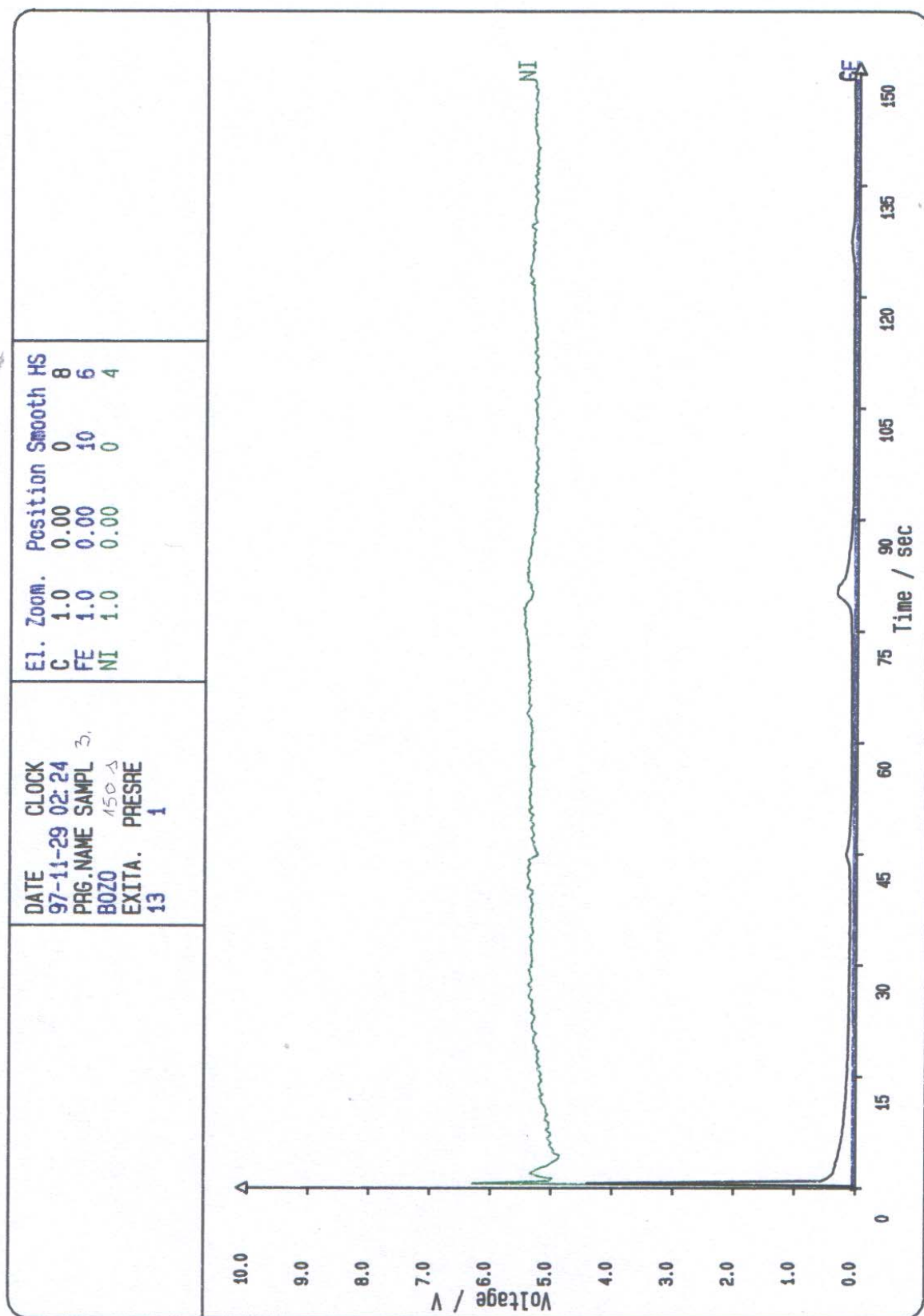
Slika 24. Spektrogram napon – vrijeme s 25s ionskog odnošenja



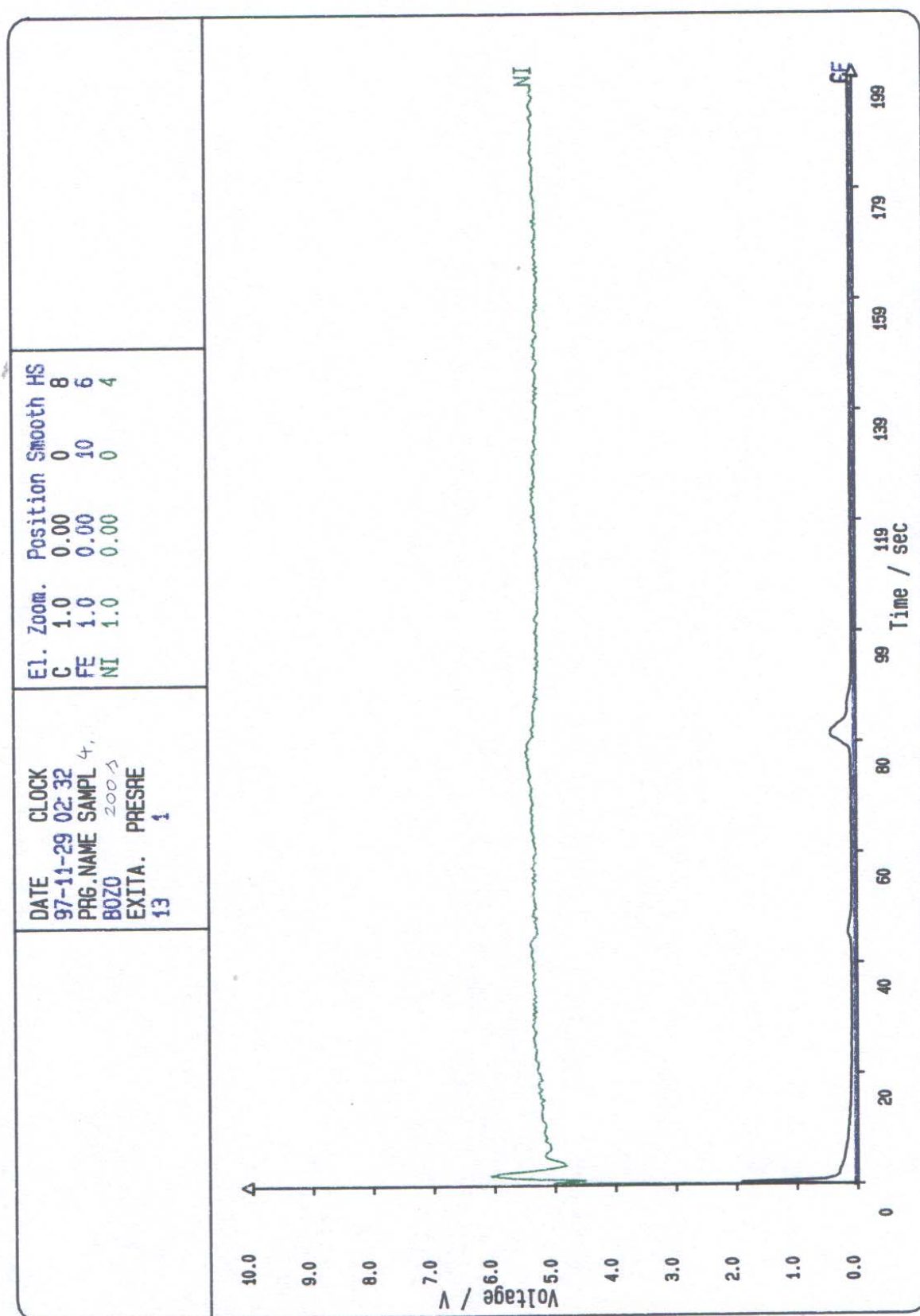
Slika 25. Spektrogram napon – vrijeme s 50s ionskog odnošenja



Slika 26. Spktrogram napon – vrijeme s 100s ionskog odnošenja

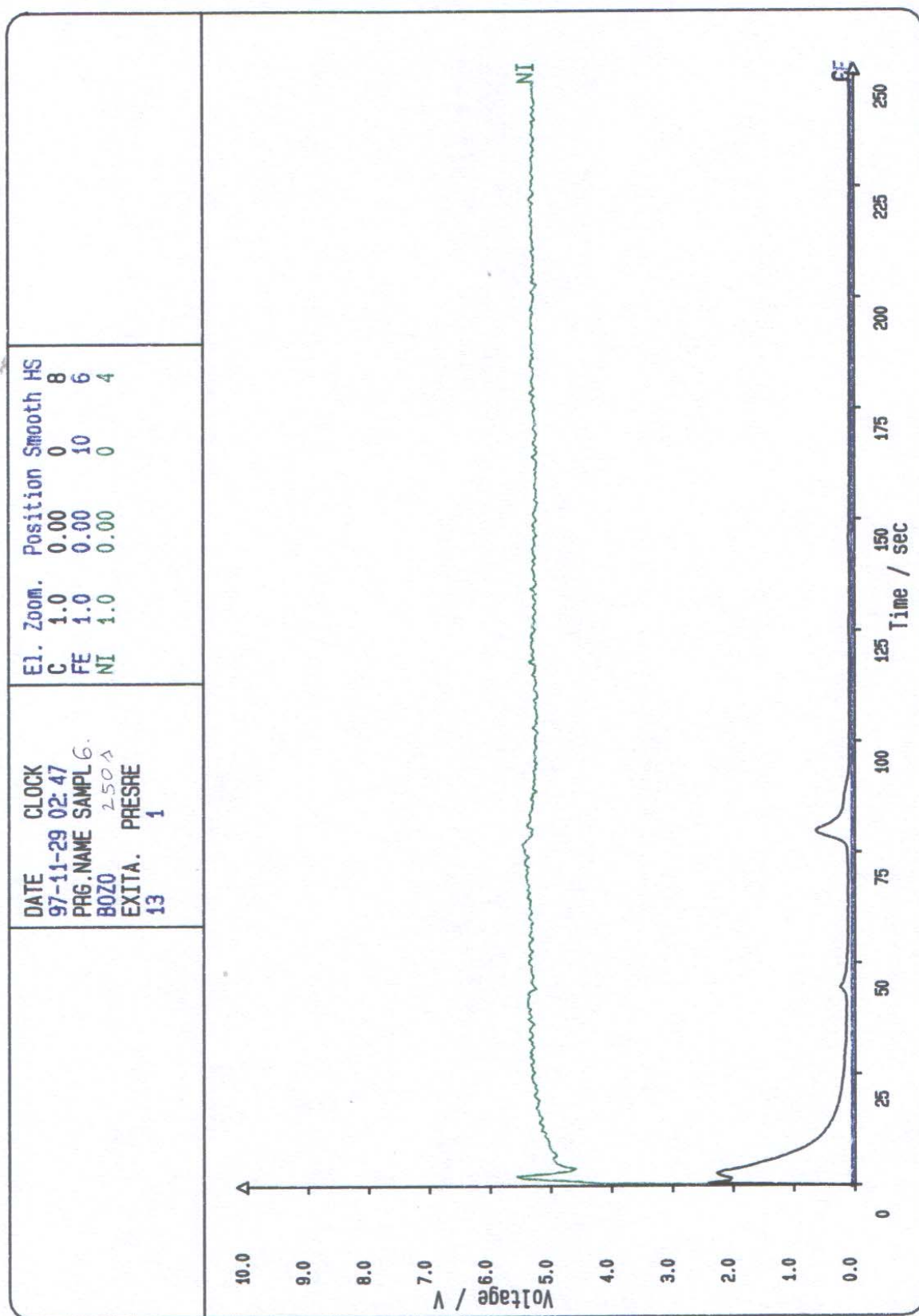


Slika 27. Spektrogram napon – vrijeme s 150s ionskog odnošenja

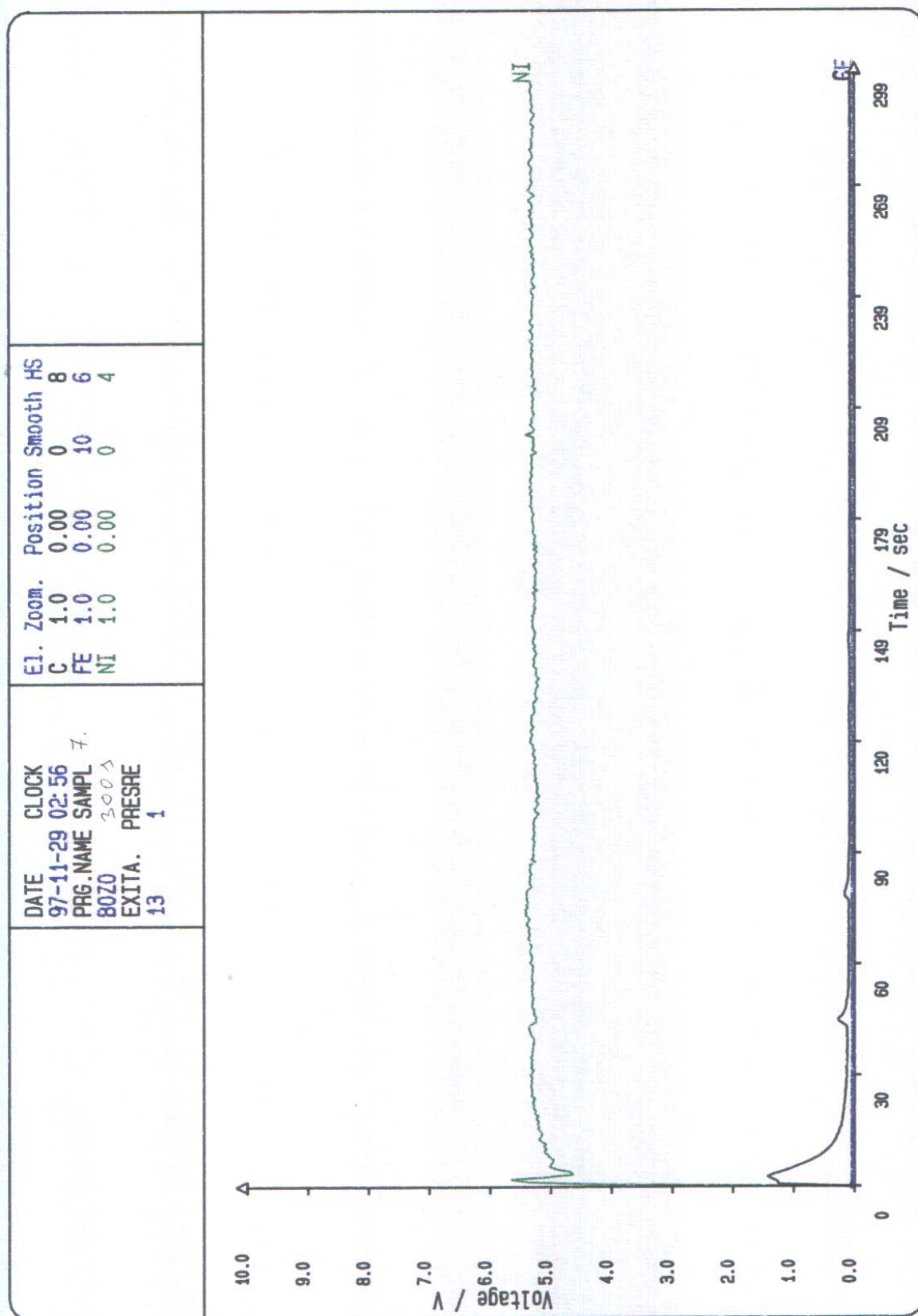


Slika 28. Spektrogram napon – vrijeme s 200s ionskog odnošenja

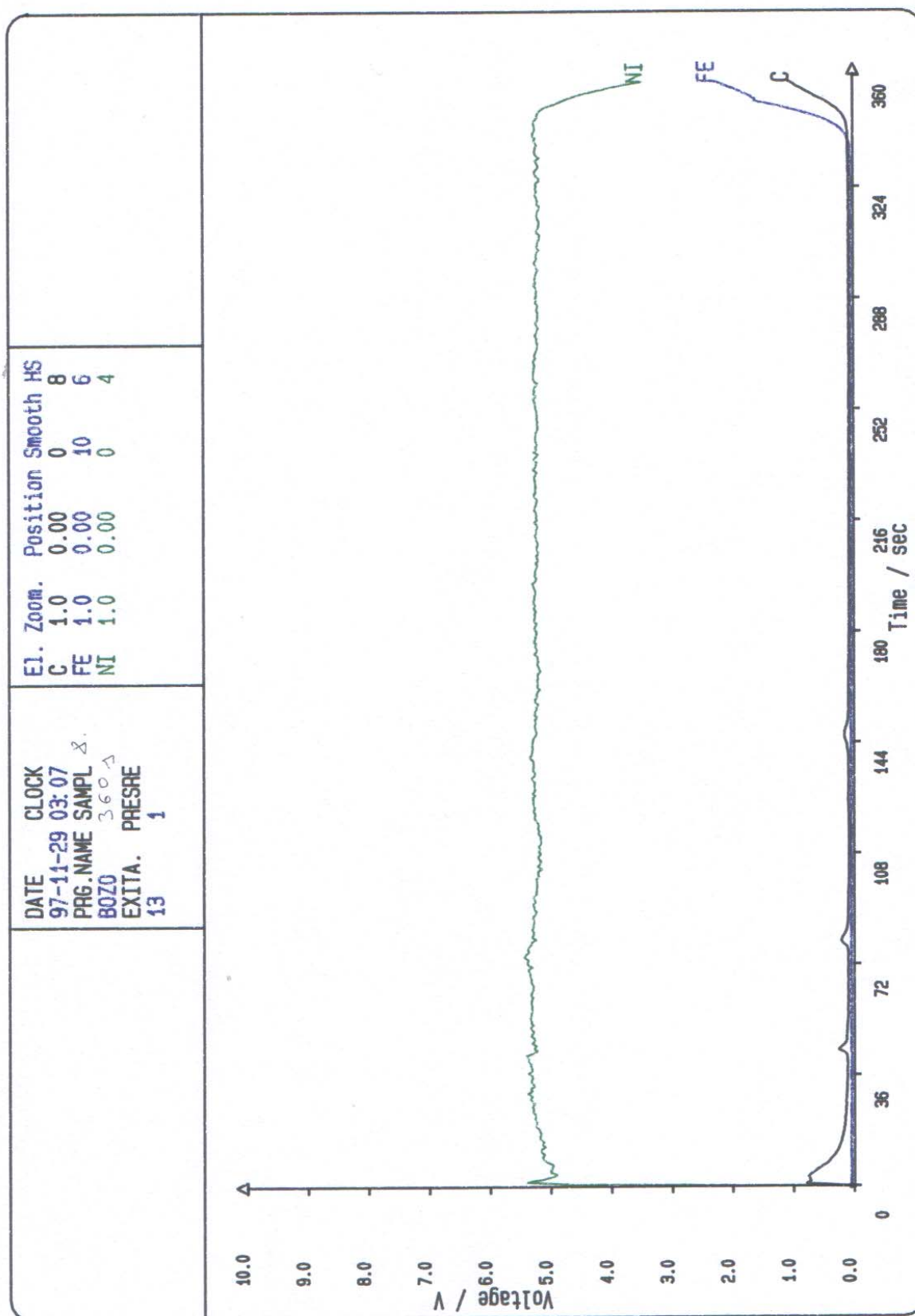




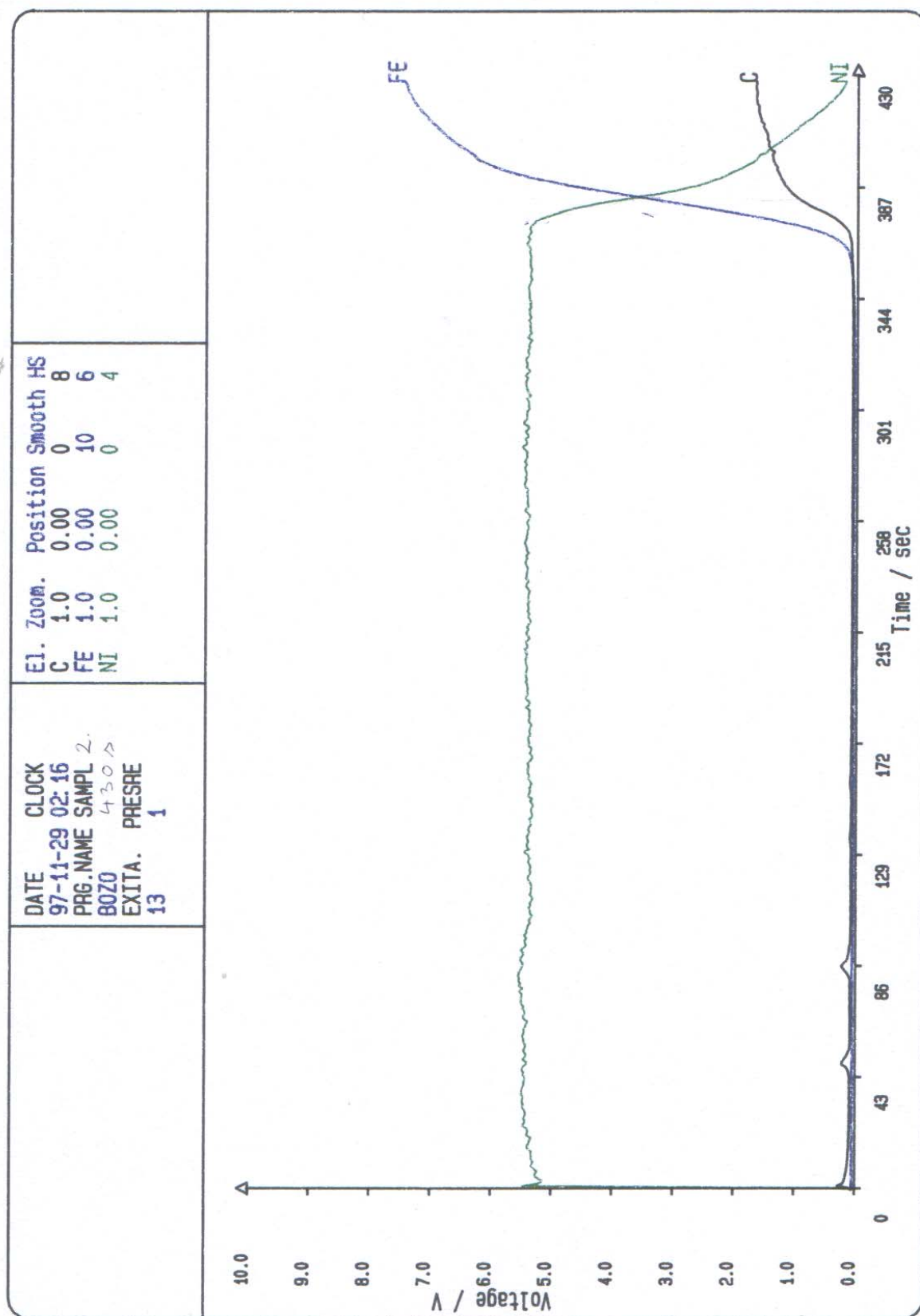
Slika 29. Spektrogram napon – vrijeme s 250s ionskog odnošenja



Slika 30. Spektrogram napon – vrijeme s 300s ionskog odnošenja



Slika 31. Spektrogram napon – vrijeme s 360s ionskog odnošenja



Slika 32. Spektrogram napon – vrijeme s 430s ionskog odnošenja

#### 4.5.2 REZULTATI ODREĐIVANJA BRZINE IONSKOG ODNOSIENJA Ni – P PREVLAKE

Brzina ionskog odnošenja se može izračunati uz pomoć izmjerene dubine kratera nastalog ionskim odnošenjem i vremena ionskog odnošenja za sva mjerna mjesta prema formuli (2) [12].

$$v = d / t \quad [\mu\text{m/s}] \quad (2)$$

gdje je:

$v$  – brzina ionskog odnošenja prevlake [ $\mu\text{m/s}$ ]

$d$  – dubina kratera [ $\mu\text{m}$ ]

$t$  – vrijeme ionskog odnošenja [s]

Mjerenje se vršilo u Labaratoriju za precizna mjerenja dužina na uređaju za ispitivanje hrapavosti površine od proizvođača Mahr – Perthen, tip uređaja S8P.

Oznaka uređaja je MU (mjerni uređaj) – 127.

Uređaj za mjerenje topografije kratera nakon ionskog odnošenja prikazan je na slici 33.



Slika 33. Uređaj za mjerenje topografije PRETHOMETER S8P

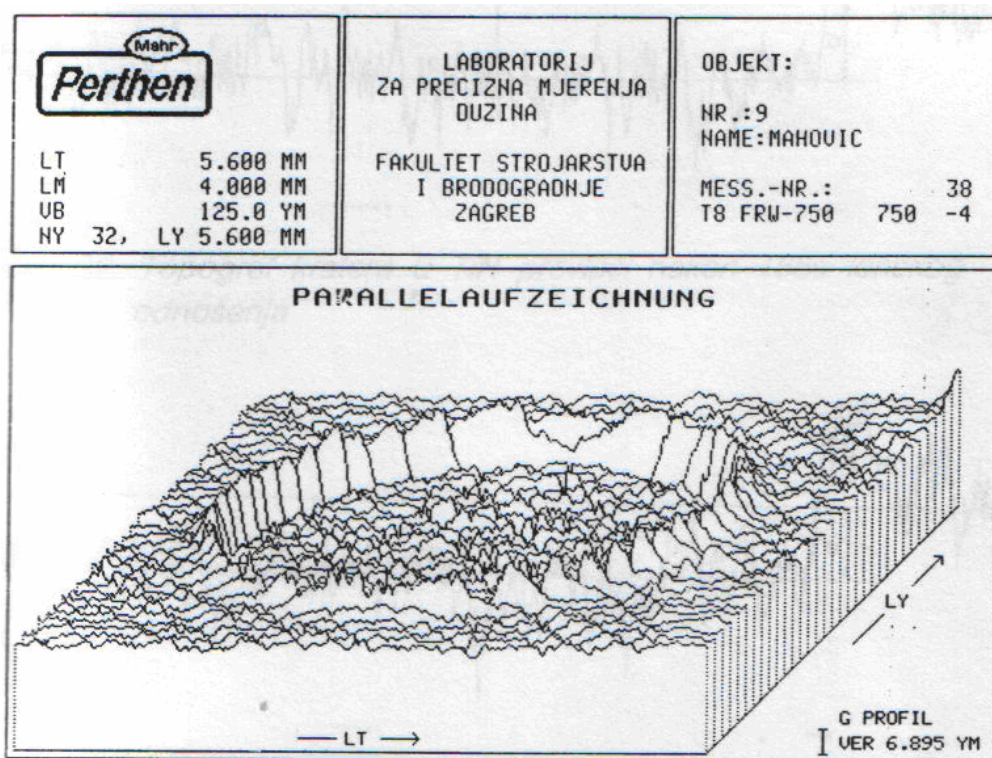
Metoda mjerenja je kontaktna odnosno dolazi do dodira igle ticala i ispitnog uzorka. Promjer igle ticala je  $R = 10 \mu\text{m}$ , a kut prilaza igle na uzorak je  $90^\circ$  odnosno okomito na ispitni uzorak.



Referentna duljina mjerenja je 7mm (5mm je promjer kratera ali ticalo 1mm ulazi u karter i 1mm izlazi iz kratera, što u zbroju daje 7mm). Referentna duljina mjerenja se koristila kao prijedeni put ticala i nju smo označavali sa malim slovom „s“.

Vrijeme mjerenja puta ticala na duljini od 7mm je 15sekundi (to vrijeme nije po standardu za koji je uređaj umjeren). Vrijeme je označeno sa malim slovom „t“.

Na slici 34. Prikazan je topografski izgled kratera prevlake nakon ionskog odnošenja. Na rubu kratera vidljivo je napanje prevlake uslijed ionskog odnošenja.



Slika 34. Topograf cijelog kratera Ni – P prevlake nakon 387 [s] ionskog odnošenja

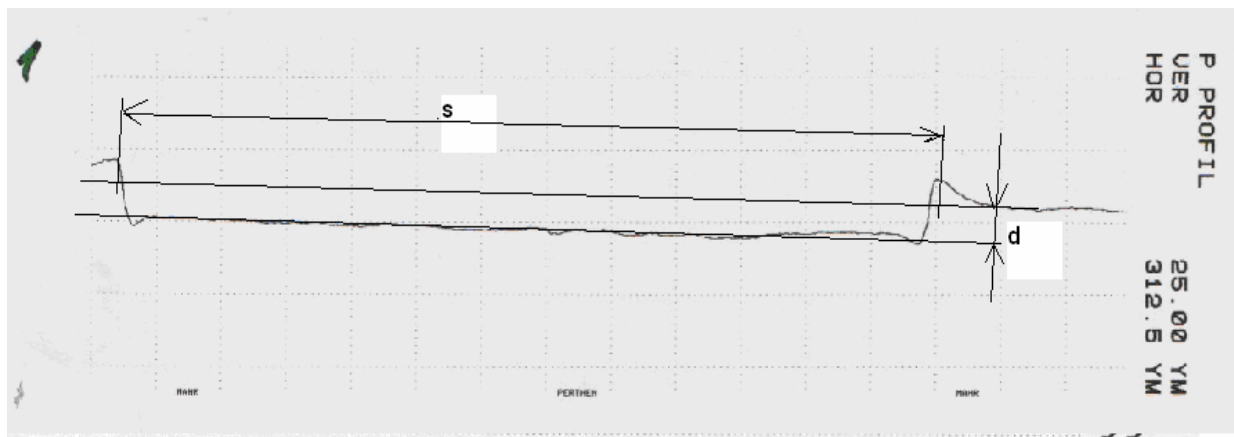
Na topografu je u pozadini postavljena mreža u sljedećem mjerilu:

- po x – osi je  $M 1\text{cm} = 312.5\mu\text{m}$ ,
- po y – osi je  $M 1\text{cm} = 2.5\mu\text{m}; 5\mu\text{m}; 25\mu\text{m}; 50\mu\text{m}$
- Mreža u mjerilu nam služi radi lakšeg određivanja potrebnih podataka (kao što su dužina puta ticala i dubina kratera), te kako bi sve bilo u standardnom mjerilu i mjernim jedinicama.

Opis postupka mjerenja topografije površine je sljedeći:

- Mjerenje po x – osi ( $M \ 1\text{cm} = 312.5\mu\text{m}$ ), odnosno određivanje puta ticala preko kratera:
  - prvo se postavio aproksimativni pravac (pravac koji najbolje pokriva donju crtu tapografa) po donjoj liniji na ispisanom grafu uz pomoć ravnala,
  - zatim se taj pravac paralelno prenio na gornji dio grafa tako da je morao dodirivati vrh na lijevoj i na desnoj strani grafa,
  - zatim se izmjerila duljina između vrhova, te se ta vrijednost množila sa  $312.5\mu\text{m}$  što nam je ujedno bio prijedni put ticala,
  - tim postupkom je provedeno snimanje topografije pod istim uvjetima na svih 10 kratera.
  
- Mjerenje po y – osi ( $M \ 1\text{cm} = 50\mu\text{m}$ ), odnosno određivanje dubine ionskog odnošenja (kratera):
  - dubina kratera se određivala tako da se mjerila visina od gornje crte grafa do donje crte grafa,
  - izmjerena visina je dubina kratera i označava se sa malim slovom „d“.

Na slikama 35 ÷ 44 prikazani su topografski snimci za pojedinačne kratere tj. različita trajanja ionskog odnošenja Ni - P prevlake.



Slika 35. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 100 [s] trajanja ionskog odnošenja

Sa topografa na slici 35. su određene sljedeće vrijednosti:

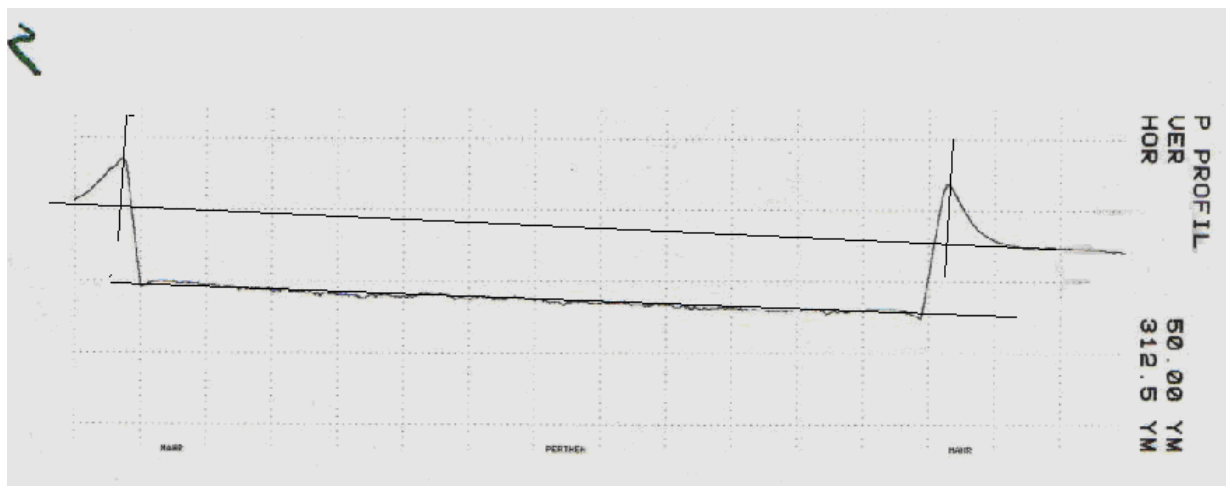
- dubina kratera:  $d = 10 \mu\text{m}$
- brzina ionskog odnošenja za vrijeme trajanja ionskog odnošenja  $t = 100 \text{ [s]}$

dobivena je po formuli (2):

$$v = 0.1 \mu\text{m/s}$$

$$v = 100 \text{ nm/s}$$





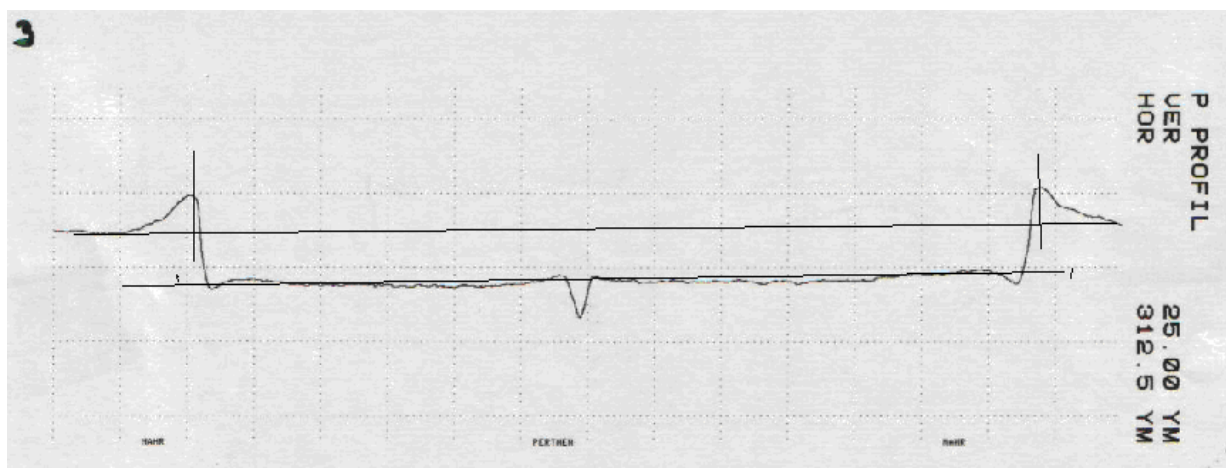
Slika 36. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 430 [s] trajanja ionskog odnošenja

Sa topografa na slici 36. su određene sljedeće vrijednosti:

- dubina kratera:  $d = 42.5 \mu\text{m}$
- brzina ionskog odnošenja za vrijeme trajanja ionskog odnošenja  $t = 430 \text{ [s]}$   
dobivena je po formuli (2):

$$v = 0.09884 \mu\text{m/s}$$

$$v = 98.84 \text{ nm/s}$$



Slika 37. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 150 [s] trajanja ionskog odnošenja

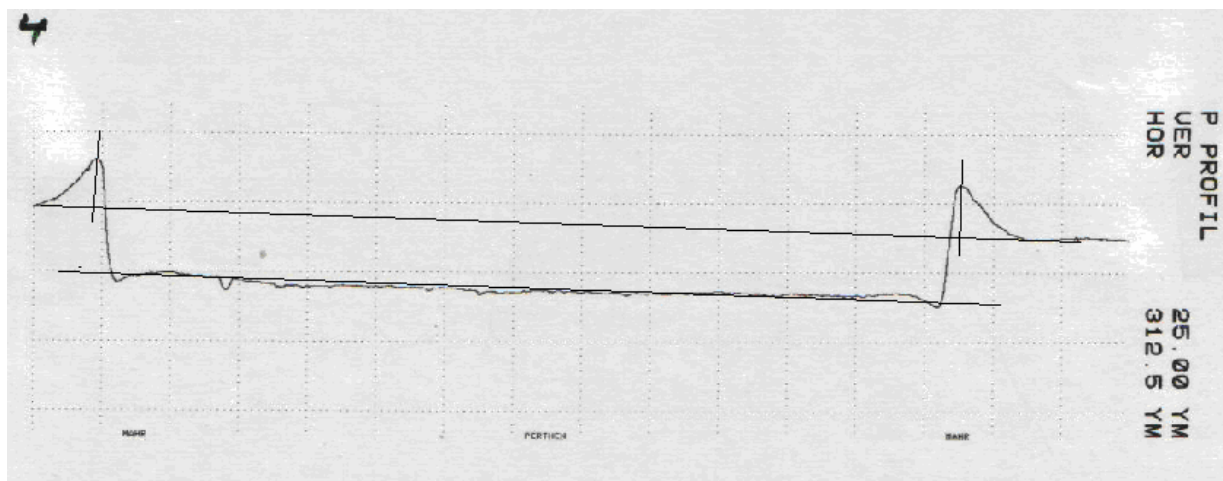
Sa topografa na slici 37. su određene sljedeće vrijednosti:

- dubina kratera:  $d = 16.25 \mu\text{m}$
- brzina ionskog odnošenja za vrijeme trajanja ionskog odnošenja  $t = 150 \text{ [s]}$

dobivena je po formuli (2):

$$v = 0.10833 \mu\text{m/s}$$

$$v = 108.33 \text{ nm/s}$$



Slika 38. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 200 [s] trajanja ionskog odnošenja

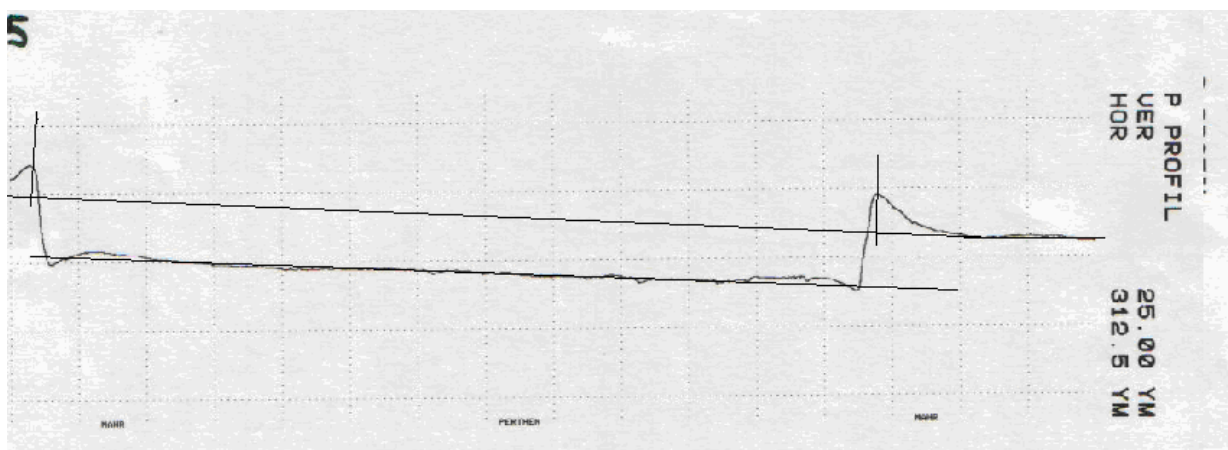
Sa topografa na slici 38. su određene sljedeće vrijednosti:

- dubina kratera:  $d = 20 \mu\text{m}$
- brzina ionskog odnošenja za vrijeme trajanja ionskog odnošenja  $t = 200 \text{ [s]}$

dobivena je po formuli (2):

$$v = 0.1 \mu\text{m/s}$$

$$v = 100 \text{ nm/s}$$



Slika 39. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 160 [s] trajanja ionskog odnošenja

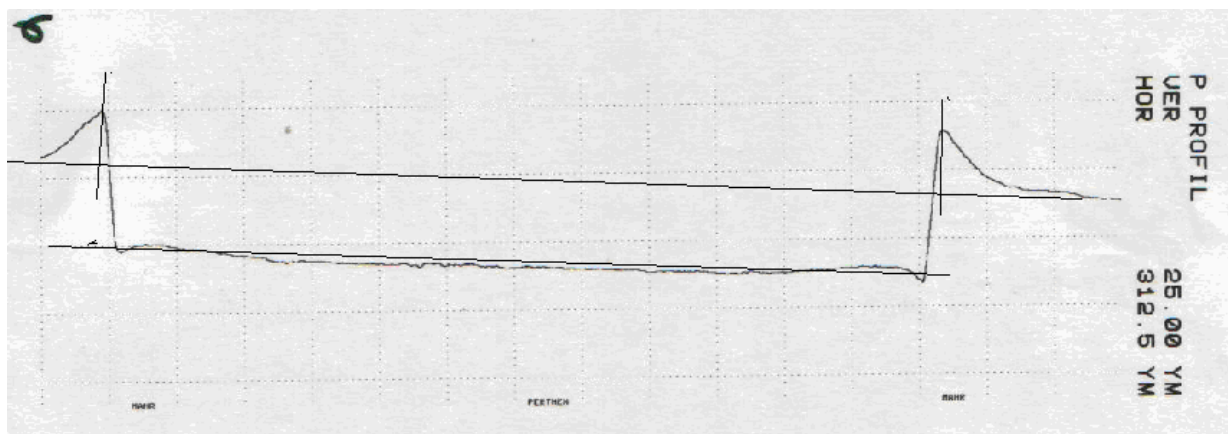
Sa topografa na slici 39. su određene sljedeće vrijednosti:

- dubina kratera:  $d = 17.5 \mu\text{m}$
- brzina ionskog odnošenja za vrijeme trajanja ionskog odnošenja  $t = 160 \text{ [s]}$

dobivena je po formuli (2):

$$v = 0.109375 \mu\text{m/s}$$

$$v = 109.375 \text{ nm/s}$$



Slika 40. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 250 [s] trajanja ionskog odnošenja

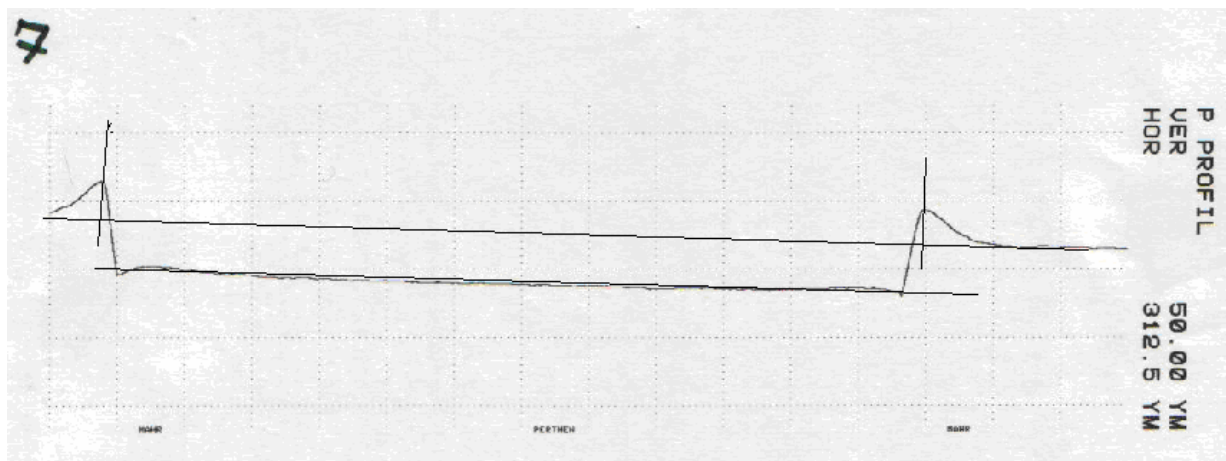
Sa topografa na slici 40. su određene sljedeće vrijednosti:

- dubina kratera:  $d = 25 \mu\text{m}$
- brzina ionskog odnošenja za vrijeme trajanja ionskog odnošenja  $t = 250 \text{ [s]}$

dobivena je po formuli (2):

$$v = 0.1 \mu\text{m/s}$$

$$v = 100 \text{ nm/s}$$



Slika 41. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 300 [s] trajanja ionskog odnošenja

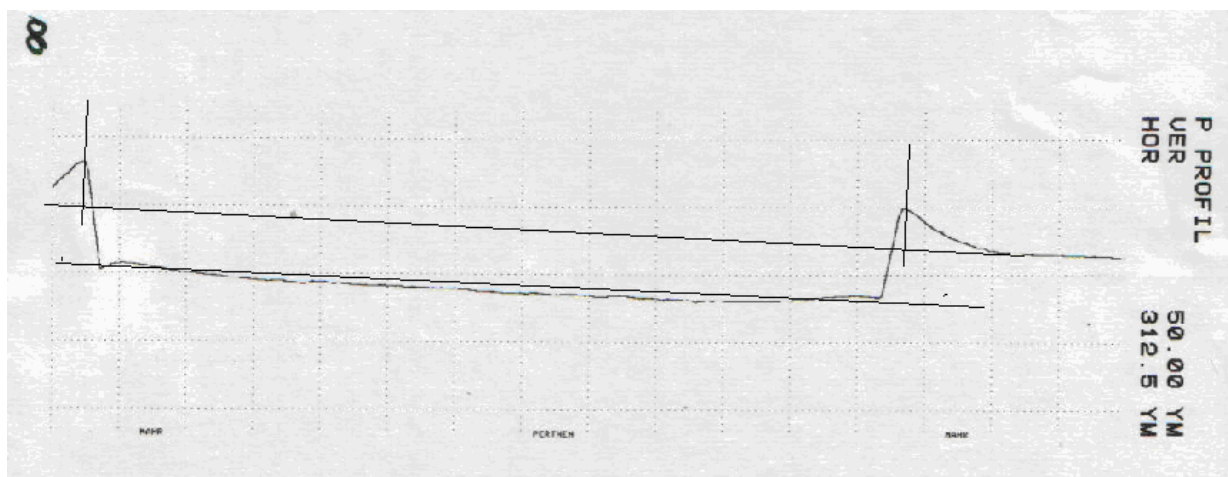
Sa topografa na slici 41. su određene sljedeće vrijednosti:

- dubina kratera:  $d = 32.5 \mu\text{m}$
- brzina ionskog odnošenja za vrijeme trajanja ionskog odnošenja  $t = 300 \text{ [s]}$

dobivena je po formuli (2):

$$v = 0.10833 \mu\text{m/s}$$

$$v = 108.33 \text{ nm/s}$$



Slika 42. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 360 [s] trajanja ionskog odnošenja

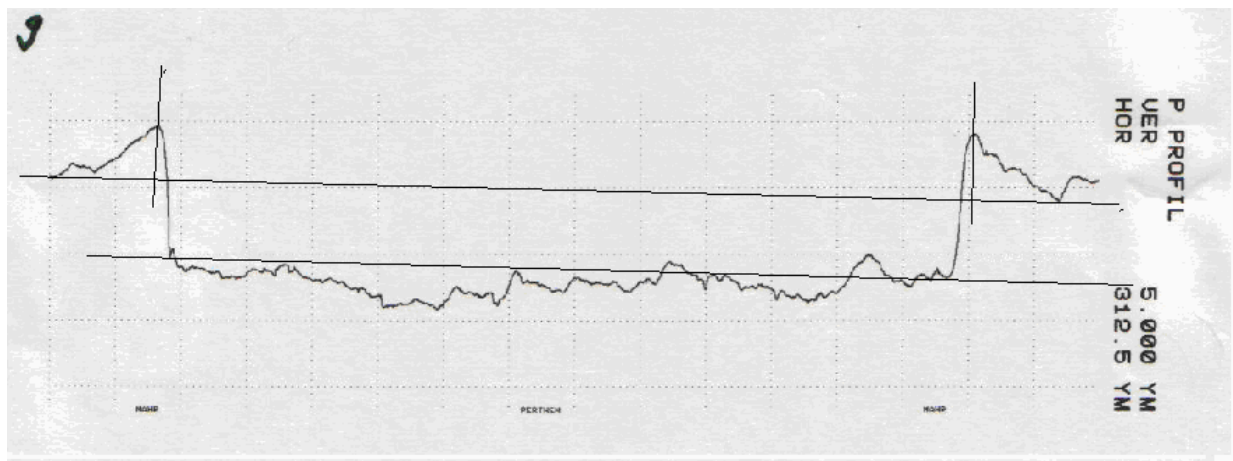
Sa topografa na slici 42. su određene sljedeće vrijednosti:

- dubina kratera:  $d = 35.5 \mu\text{m}$
- brzina ionskog odnošenja za vrijeme trajanja ionskog odnošenja  $t = 360 \text{ [s]}$

dobivena je po formuli (2):

$$v = 0.09861 \mu\text{m/s}$$

$$v = 98.61 \text{ nm/s}$$



Slika 43. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 50 [s] trajanja ionskog odnošenja

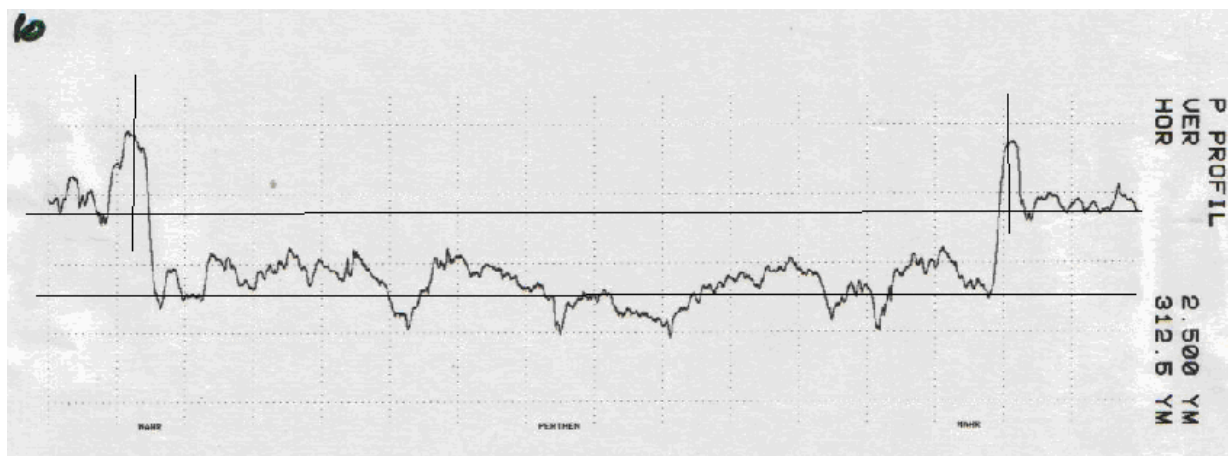
Sa topografa na slici 43. su određene sljedeće vrijednosti:

- dubina kratera:  $d = 5 \mu\text{m}$
- brzina ionskog odnošenja za vrijeme trajanja ionskog odnošenja  $t = 50 \text{ [s]}$   
dobivena je po formuli (2):

$$v = 0.1 \mu\text{m/s}$$

$$v = 100 \text{ nm/s}$$





Slika 44. Topograf kratera prevlake Ni – P nakon 25 [s] trajanja ionskog odnošenja

Sa topografa na slici 44. su određene sljedeće vrijednosti:

- dubina kratera:  $d = 2.25 \text{ } \mu\text{m}$
- brzina ionskog odnošenja za vrijeme trajanja ionskog odnošenja  $t = 25 \text{ [s]}$   
dobivena je po formuli (2):

$$v = 0.09 \text{ } \mu\text{m/s}$$

$$v = 90 \text{ nm/s}$$

Iz izmjerene dubine kratera nastalog usljed ionskog odnošenja prevlake u određenom vremenu trajanja izračunate su brzine ionskog odnošenja prema formuli iz (2), a rezultati su prikazani u tablici 3.

Tablica 3. Pregled izračunatih brzina ionskog odnošenja za različito vrijeme trajanja ionskog odnošenja

Redni broj uzorka	Oznaka pojedinog kratera na uzorku	Trajanje ionskog odnošenja $t$ [s]	Izmjerena dubina kratera $d$ [ $\mu\text{m}$ ]	Brzina ionskog odnošenja $v$ [nm/s]	Srednja brzina ionskog odnošenja $v_{sr}$ [nm/s]
1	10	25	2.25	90	101
2	9	50	5	100	
3	1	100	10	100	
4	3	150	16.25	108.33	
5	5	160	17.5	109.375	
6	4	200	20	100	
7	6	250	25	100	
8	7	300	32.5	108.33	
9	8	360	35.5	98.61	
10	2	430	42.5	98.84	

## 5. ZAKLJUČAK

Cilj eksperimentalnog dijela rada bio je određivanje brzine ionskog odnošenja Ni-P prevlake nanešene metodom bezstrujnog (kemijskog) niklanja.

Iz spektrograma napon – vrijeme kod trajanja ionskog odnošenja od 430 [s] odnešena je prevlaka, te je došlo do odnošenja supstrata tj. osnovnog materijala.

Iz izračunatih brzina odnošenja određena je srednja brzina ionskog odnošenja prevlake Ni-P koja iznosi:

$$v_{sr} = 101 \text{ [nm/s]}$$
$$v_{sr} = \mathbf{0.101 \text{ [}\mu\text{m/s]}}$$

Na spektrogramu sa slike 32. jasno se može vidjeti da kod vremena ionskog odnošenja  $t = 387$  [s] dolazi do završetka ionskog odnošenja prevlake i počinje odnošenje supstrata. Preko toga vremena i dobivene srednje vrijednosti brzine ionskog odnošenja  $v_{sr} = 101$  [nm/s] mogla se izračunati srednja vrijednost debljine prevlake po formuli (3):

$$s_{sr} = v * t \text{ [}\mu\text{m]} \quad (3)$$

$$s_{sr} = 0.101 * 387$$

$$s_{sr} = \mathbf{39.087 \text{ [}\mu\text{m]}},$$

a srednja vrijednost debljine prevlake iz 7 mjerenja na mikroskopu sa analizatorom slike iznosila je 40 [μm].

## 6. LITERATURA

- [1] ŽELJKA BUDIMIR „Toplinsko otvrdnjavanje nikal-fosfor površinskih slojeva“, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, zagreb 1993.
- [2] S. MLADENović, „Korozija materijala“, Tehnološko metalurški fakultet, Beograd, 1978.
- [3] DR. S. ALEC WTSON, „Electroless Nickel Coatings“, Nickel development Institut 10055, 1989.
- [4] A. Schulz, H. M. Stock, H. Vettters, P. Mayer, Prath, Metallorg ( 1990 )
- [5] P. Hendenqvist, M. Olsson, S. Hogmark, Surface Enginering ( 1992 )
- [6] V. Poluler, I. Musil, V. Valvoda, Materials Science and Engineering ( 1991 )
- [7] J. Sehler, P. A. Steinmann, H. E. Hintermann, Surface Coeating Technologie ( 1988 )
- [8] Internet stranica <http://www.galvanizacija.com/>
- [9] Predavanja i vježbe iz kolegija Karakterizacija materijala „METALOGRAFIJA
- [10] Osnove emisione spektralne analize sa lampom tinjajućeg izboja, Prijevod uputa firme LECO 2001 za Spectrumu br. 292.
- [11] VESNA IVANKOVIĆ „Određivanje brzine ionskog odnošenja keramičkih prevlaka s metalnog supstrata“, Magistarski rad, Zagreb 1994.
- [12] JADRANKA MARAS „Spektralna analiza površinskih slojeva titanova nitrida“, Diplomski rad, Zagreb 1995.